

(19)世界知的所有権機関
国際事務局(43)国際公開日
2004年4月1日 (01.04.2004)

PCT

(10)国際公開番号
WO 2004/026809 A1

(51) 国際特許分類⁷: C07C 229/62, 227/10,
C09K 11/06, H05B 33/14

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011691

(22) 国際出願日: 2003年9月12日 (12.09.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-270822 2002年9月17日 (17.09.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): タイホー工業株式会社 (TAIHO INDUSTRIES, CO., LTD.) [JP/JP]; 〒108-0074 東京都 港区 高輪二丁目 21番 44号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 仲矢 忠雄 (NAKAYA,Tadao) [JP/JP]; 〒113-0033 東京都 文京区

本郷二丁目 35-16 コータス弓町 402 号 Tokyo (JP). 石飛達郎 (ISHITOBI,Tatsuro) [JP/JP]; 〒243-0406 神奈川県 海老名市 国分北 1-33-15-104 Kanagawa (JP). 屋川 知行 (SAIKAWA,Tomoyuki) [JP/JP]; 〒243-0406 神奈川県 海老名市 国分北 1-33-15 レオパレス B P 246 A館 102 号 Kanagawa (JP). 山内 隆夫 (YAMAUCHI,Takao) [JP/JP]; 〒230-0074 神奈川県 横浜市 鶴見区 北寺尾一丁目 13-21 Kanagawa (JP).

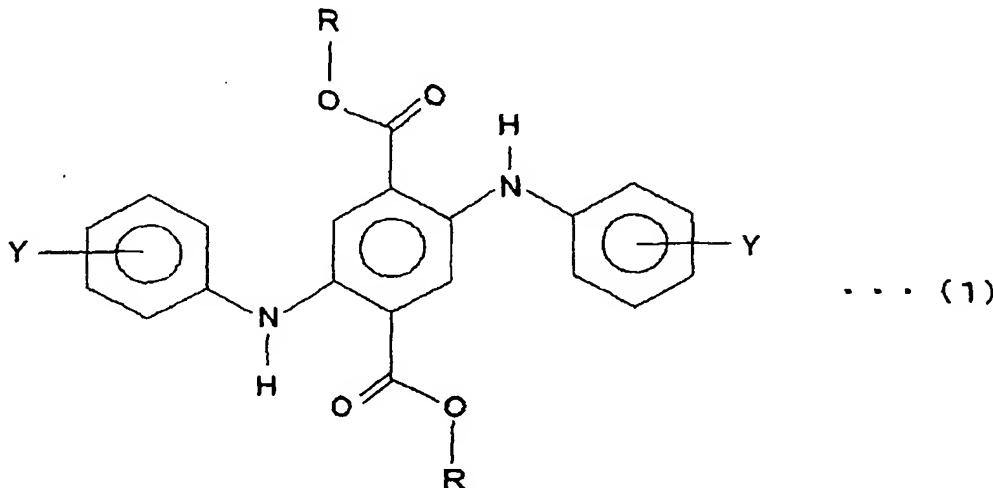
(74) 代理人: 福村 直樹 (FUKUMURA,Naoki); 〒160-0023 東京都 新宿区 西新宿七丁目 18番 5号 中央第7西新宿ビル 401 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NL, NO,

[続葉有]

(54) Title: LUMINESCENT COMPOUNDS, PROCESS FOR THE PREPARATION THEREOF, AND LIGHT EMITTING DEVICES

(54)発明の名称: 発光化合物、その製造方法及び発光素子



(57) Abstract: The invention aims at providing luminescent compounds which can exhibit luminescence at high purity and with high brightness and are excellent in fastness, a process for the preparation thereof, and light-emitting devices capable of emitting light with high brightness, and relates to luminescent compounds characterized by having a structure represented by the general formula (1), a process for the preparation of the compounds, and light-emitting devices made by using the same: (1) wherein R is alkyl and the two Rs may be the same or different from each other; Y is -COOR¹ (wherein R¹ is alkyl), -COR² (wherein R² is alkyl or aryl), or halogeno; the number of Ys bonded to each benzene ring is 1 to 3 and Ys are bonded to the benzene rings at positions meta and/or para to the bonding sites of the nitrogen atoms, with the proviso that Y(s) on one benzene ring may be the same as Y(s) on the other benzene ring or different therefrom.

[続葉有]

WO 2004/026809 A1



NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

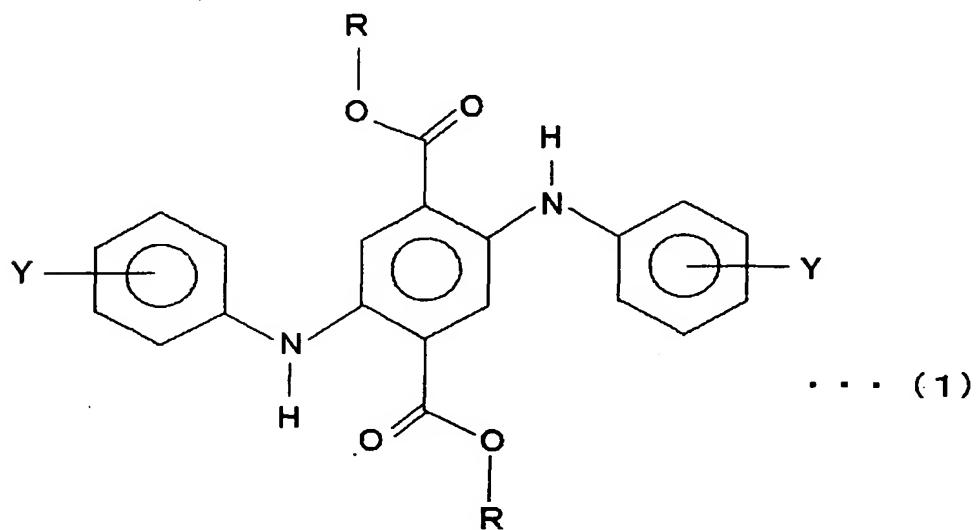
添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、色純度が大きく、大きな輝度で発光する、堅牢性の大きな発光化合物、その製造方法及び大きな輝度で発光可能な発光素子を提供することを目的とし、以下の式 (1) で示される構造を有することを特徴とする発光化合物、その製造方法、及び此を利用した発光素子である。



(但し、式 (1)において、Rはアルキル基であり、2個のRは同一であっても相違していてもよい。Yは $-COOR^1$ （但し、 R^1 はアルキル基を示す）、 $-CO$ R^2 （但し R^2 はアルキル基又はアリール基を示す）、又はハロゲン原子を示し、ベンゼン環に結合するYの数は1～3であり、ベンゼン環におけるYの結合位置は窒素原子の結合位置に対してメタ位及び／又はパラ位であり、一方のベンゼン環に結合するYと他方のベンゼン環に結合するYとは同一であっても相違していてもよい。）

明細書

発光化合物、その製造方法及び発光素子

技術分野

この発明は、発光化合物、その製造方法及び発光素子に関し、更に詳しくは、電磁波エネルギーたとえば電流を印加し、又は光照射すると高輝度で発光可能な、耐久性のある発光化合物、その新規な製造方法及びそれを利用した発光素子に関する。

。

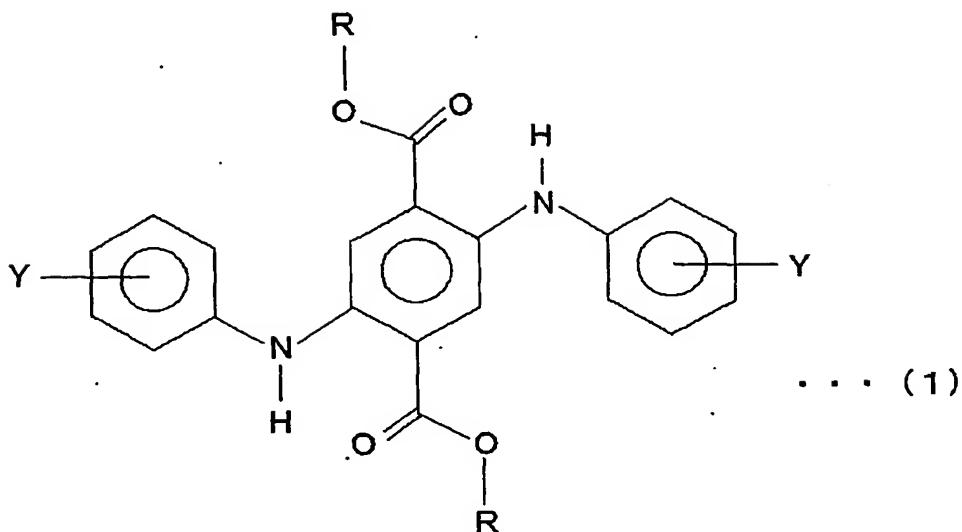
背景技術

従来、エネルギーの付与により高輝度で発光する有機化合物は見あたらない。しかも、高輝度で高純度に発光する上に堅牢性のある有機化合物はなおさら見あらなかつた。

この発明の目的は、高純度の色に高輝度で発光する、耐久性のある有機化合物及びその製造方法を提供することを目的とする。この発明の他の目的は、高純度の色に高輝度で発光する耐久性のある発光素子を提供することにある。

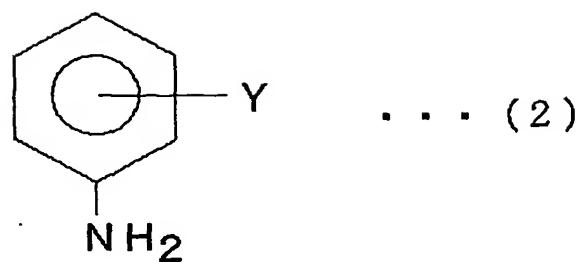
発明の開示

前記課題を解決するための第1の手段は、式(1)で示される発光化合物であり

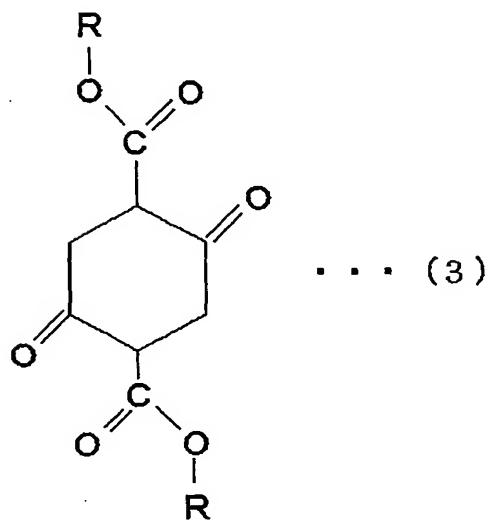


(但し、式（1）において、Rはアルキル基であり、2個のRは同一であっても相違していてもよい。Yは $-COOR^1$ （但し、 R^1 はアルキル基を示す）、 $-CO$ R^2 （但し R^2 はアルキル基又はアリール基を示す）、炭素数が1～5のアルキル基、又はハロゲン原子を示し、ベンゼン環に結合するYの数は1～3であり、ベンゼン環におけるYの結合位置は窒素原子の結合位置に対してメタ位及び／又はパラ位であり、一方のベンゼン環に結合するYと他方のベンゼン環に結合するYとは同一であっても相違していてもよい。）

前記課題を解決するための第3の手段は、式（2）で示されるアニリン化合物と式（3）で示される1, 4-シクロヘキジオン-2, 5-ジーアルキルカルボキシレートとを反応させて得られる発光化合物を脱水素することを特徴とする前記第1の手段である発光化合物の製造方法であり、



(但し、式（2）において、 Y は前記と同様の意味を示す。)



(但し、式（3）において、 R は前記と同様の意味を示す。)

前記課題を解決するための第3の手段は、一対の電極間に、前記式（1）で示される発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子である。

図面の簡単な説明

図1は、この発明に係わる一例としての発光素子を示す説明図である。

図2は、この発明に係わる他の例としての発光素子を示す説明図である。

図3は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

図4は、この発明に係わるその他の例としての発光素子を示す図面である。

図5は、実施例1において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物のIRチャートを示す図である。

図6は、実施例1において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物のNMRチャートを示す図である。

図7は、実施例2で合成されたところの、この発明の一例である発光化合物のIRチャートを示す図である。

図8は、実施例2において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物のIRチャートを示す図である。

図9は、実施例2において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物のNMRチャートを示す図である。

図10は、実施例2において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物の蛍光スペクトルチャートである。

図11は、実施例3において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物の中間体を示すNMRチャート図である。

図12は、実施例3において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物を示すNMRチャート図である。

図13は、実施例4において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物の中間化合物を示すNMRチャート図である。

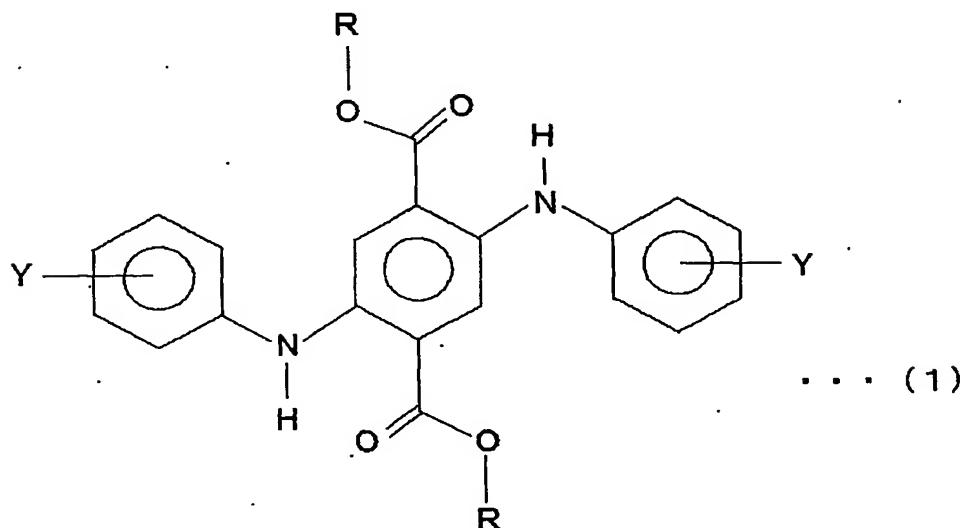
図14は、実施例4において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物を示すNMRチャート図である。

図15は、実施例5において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物の中間化合物を示すNMRチャート図である。

図16は、実施例5において合成されたところの、この発明の一例である発光化合物を示すNMRチャート図である。

発明を実施するための最良の形態

この発明に係わる発光化合物は、式（1）で示される構造を有する。



但し、式（1）において、Rはアルキル基であり、2個のRは同一であっても相違していてもよい。Yは $-COOR^1$ （但し、 R^1 はアルキル基を示す）、 $-CO$ R^2 （但し R^2 はアルキル基又はアリール基を示す）、炭素数が1～5のアルキル基、又はフッ素原子を示し、ベンゼン環に結合するYの数は1～3であり、ベンゼン環におけるYの結合位置は窒素原子の結合位置に対してメタ位及び／又はペラ位であり、一方のベンゼン環に結合するYと他方のベンゼン環に結合するYとは同一であっても相違していてもよい。

前記Rで示されるアルキル基としては、通常炭素数1～5、好ましくは炭素数1～3の直鎖状アルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げができる。前記式（1）中の二つのRは相違していてもよいが、同一であるのが好ましい。

前記Yで示される $-COOR^1$ 基は、アルキルエステル基であり、前記 R^1 は通

常炭素数1～5、好ましくは炭素数1～3の直鎖状アルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。

前記Yで示される-COR²基は、アルキルカルボニル基であり、前記R²は通常炭素数1～5、好ましくは炭素数1～3の直鎖状アルキル基を挙げることができ、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げることができる。

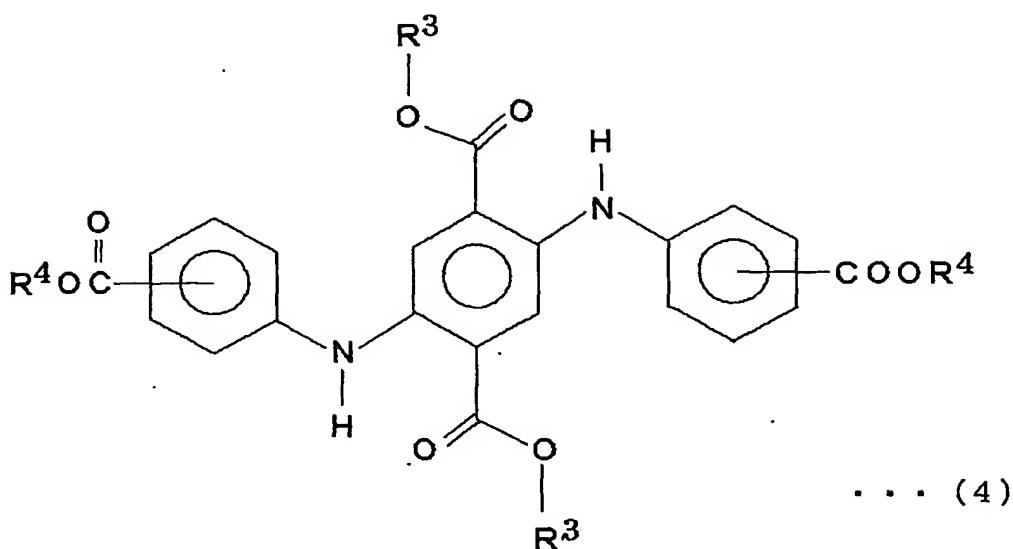
前記Yで示される炭素数1～5のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基等を挙げができる。

前記Yは、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子であり得る。Yで示されるハロゲン原子のうち、フッ素原子が好ましい。

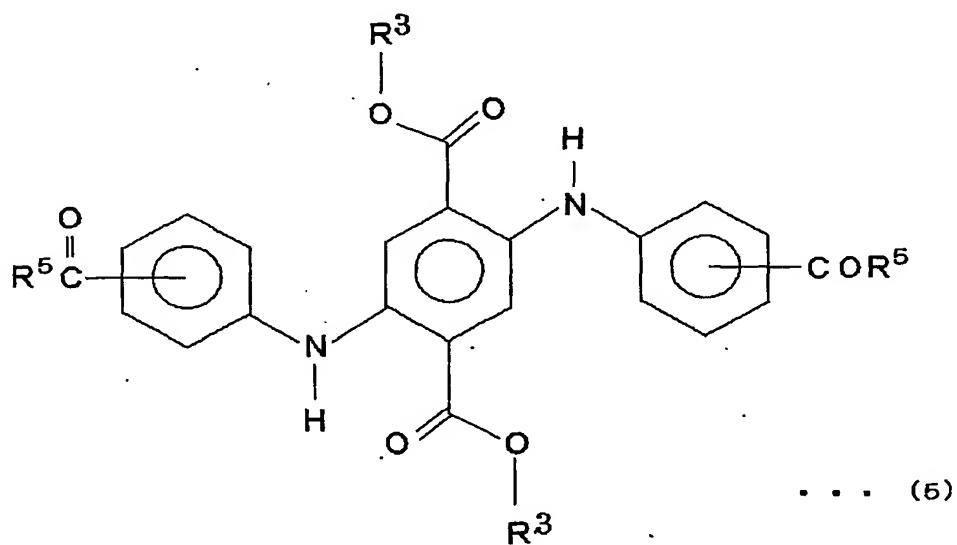
前記Yは、トリメチルアンモニウム基であり得る。

式(1)におけるYは、ハメット則における σ_m^+ が0.352～0.405の範囲内にある電子吸引性基である。式(1)におけるYが、前記特定の範囲内にある σ_m^+ を有する置換基であるから、式(1)で示される分子全体におけるπ電子の励起状態と基底状態とのエネルギー差が、高輝度で発光可能に調節されると、考えられる。

前記式(1)で示される構造を有する発光化合物の中でも、式(4)で示される発光化合物、式(5)で示される発光化合物が好ましい。

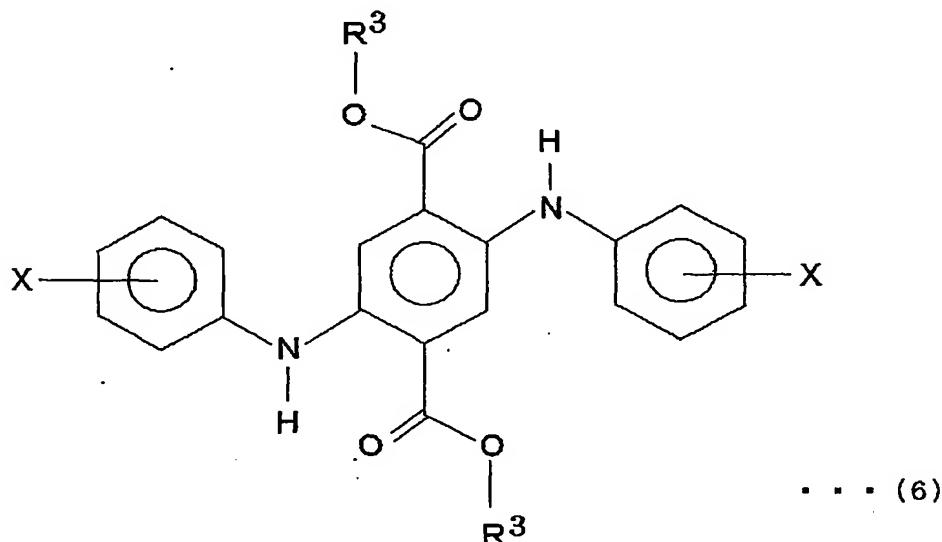


但し、式(4)において、R³は炭素数1～3のアルキル基を示し、2個のR³は同一であっても相違していてもよい。R⁴は炭素数1～3のアルキル基を示し、2個のR⁴は同一であっても相違していてもよい。ベンゼン環に結合する-COO R⁴の結合数は1～3であり、ベンゼン環における窒素結合位置に対する結合位置はメタ位及び／又はパラ位である。前記R⁴で示されるアルキル基の中でもメチル基が好ましい。



但し、式(5)において、R³は炭素数1～3のアルキル基を示し、2個のR³は同一であっても相違していてもよい。R⁵は炭素数1～3のアルキル基を示し、

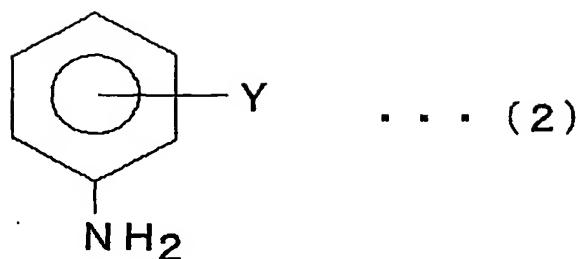
2個のR⁵は同一であっても相違していてもよい。ベンゼン環に結合する-COR⁵の結合数は1～3であり、ベンゼン環における窒素結合位置に対する結合位置はメタ位及び/又はパラ位である。前記R⁵で示されるアルキル基の中でもメチル基が好ましい。



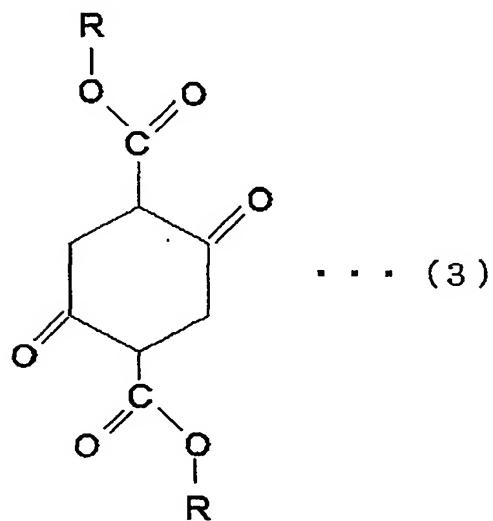
ただし、R³は前記と同様の意味を示し、Xは、窒素原子の結合位置に対してメタ位に結合する1個又は2個のハロゲン原子又は炭素数1～3のアルキル基を示す。Xで示されるハロゲン原子の中でもブッ素原子が好ましい。

式(1)で示される発光化合物は、電磁波エネルギーを与えることにより、400～650 nmの領域にわたる可視部発光をする。

この発明に係る発光化合物は、式(2)で示されるアニリン化合物と式(3)で示される1,4-シクロヘキジオナー-2,5-ジーアルキルカルボキシレートとを反応させることにより、前記式(1)で示される発光化合物を製造することができる。



ただし、式（2）において Y は前記と同様の意味を示す。



ただし、式（3）において R は前記と同様の意味を示す。

前記アニリン化合物と前記1, 4-シクロヘキジオン-2, 5-ジーアルキルカルボキシレートとの反応は、溶媒中で加熱することにより行うことができる。

前記溶媒としては、酢酸エチル、酢酸、メタノール、エタノール、プロパノール等を挙げることができる。

加熱温度としては、通常その溶媒の沸点以下であり、例えば酢酸エチルを溶媒に選択すると、110～115℃である。加熱時間つまり反応時間は、通常24時間である。反応は通常、常圧下で行われる。

反応後に得られる反応生成液を通常の濾過手段により濾過して固形物を濾別し、得られた固形物を通常の精製手段により精製することによって、式(1)で示される発光化合物が得られる。

式(1)で示される発光化合物は、中心となるベンゼン環（中心ベンゼン環と称する。）における対称な位置にアミノ基を介して電子吸引性基Yを結合するベンゼン環を結合し、中心ベンゼン環に更に電子吸引性基である-COO_Rを対称の位置で結合するという特有の化学構造を有する。前記アミノ基を介在させることにより、ベンゼン環に結合する電子吸引性基Yと中心ベンゼン環に結合する電子吸引性基とにより中心ベンゼン環上のπ電子の励起状態と基底状態とのエネルギー差が、高輝度で発光可能な程度に調節されるものと、考えられる。

式(1)で示される発光化合物は、有機EL素子とも称される発光素子に利用される。

以下にこの発明に係る発光素子について説明する。

図1は、一層型有機EL素子でもある発光素子の断面構造を示す説明図である。図1に示されるように、この発光素子Aは、透明電極2を形成した基板1上に、この発明に係る発光化合物を含有する発光層3及び電極層4をこの順に積層して成る。発光層3に含有される発光化合物は、式(1)で示される発光化合物である。

図1に示される発光素子は、その発光層3にこの発明に係る発光化合物を含有していると、透明電極2及び電極層4に電流を通電すると、その化学構造に応じた色に発光する。また、発光は、前記透明電極2と前記電極層4との間に電界が印加されると、電極層4側から電子が注入され、透明電極2から正孔が注入され、更に電子が発光層3において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

図1に示される発光素子Aは、その全体形状を大面積の平面形状にすると、例えば壁面、あるいは天井に装着して、大面積壁面発光素子、及び大面積天井面発光素子等の面状発光照明装置とすることができます。つまり、この発光素子は、従来の蛍光灯のような線光源あるいは電球と言った点光源に代えて面光源として利用されることができる。特に、居住のための室内、事務用の室内、車両室内等の壁面、天井面、あるいは床面をこの発光素子により面光源として発光ないし照明することができる。さらに、この発光素子Aをコンピュータにおける表示画面、携帯電話における表示画面、金銭登録機における数字表示画面等のバックライトに使用することができる。その他、この発光素子Aは、直接照明、間接照明等の様々な光源として使用されることができ、また、夜間に発光させることができて視認性が良好である広告装置、道路標識装置、及び発光掲示板等の光源に使用されることもできる。しかも、この発光素子Aは、特定の化学構造を有する発光化合物を発光層3に有するので、発光寿命が長い。したがって、この発光素子Aにより発光が長寿命である光源とすることができます。

また、この発光素子Aを、筒状に形成された基板1と、その基板1の内面側に透明電極2、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる管状発光体とすることができます。この発光素子Aは、水銀を使用していないので、従来の水銀を使用する蛍光灯に代替して環境に優しい光源とすることができます。

基板1としては、透明電極2をその表面に形成することができる限り、公知の基板を採用することができる。この基板1として、例えばガラス基板、プラスチックシート、セラミック、表面に絶縁塗料層を形成する等の、表面を絶縁性に加工してなる金属板等を挙げることができる。

発光層3は、この発明に係る発光化合物を含有する層であり、高分子中にこの発明に係る発光化合物を分散してなる高分子膜として形成することができ、また、この発明に係る発光化合物を前記透明電極2上に蒸着してなる蒸着膜として形成することができる。

前記高分子膜における高分子としては、ポリビニルカルバゾール、ポリ(3-アルキレンチオフェン)、アリールアミンを含有するポリイミド、ポリフルオレイン、ポリフェニレンビニレン、ポリ- α -メチルスチレン、ビニルカルバゾール/ α -メチルスチレン共重合体等を挙げることができる。これらの中でも好ましいのは、ポリビニルカルバゾールである。

前記高分子膜中におけるこの発明に係る発光化合物の含有量は、通常、0.01～2重量%、好ましくは0.05～0.5重量%である。

前記高分子膜の厚みは、通常30～500nm、好ましくは100～300nmである。高分子膜の厚みが薄すぎると発光光量が不足することがあり、高分子膜の厚みが大きすぎると、駆動電圧が高くなりすぎて好ましくないことがあり、また、面状体、管状体、湾曲体、環状体とするときの柔軟性に欠けることがある。

前記高分子膜は、前記高分子とこの発明に係る発光化合物を適宜の溶媒に溶解してなる溶液を用いて、塗布法例えばスピンキャスト法、コート法、及びディップ法等により形成することができる。

前記発光層3が蒸着膜であるとき、その蒸着膜の厚みは、発光層における層構成等により相違するが、一般的には0.1～100nmである。蒸着膜の厚みが小さすぎるとき、あるいは大きすぎるときには、前述したのと同様の問題を生じことがある。

前記電極層4は、仕事関数の小さな物質が採用され、例えば、MgAg、アルミニウム合金、金属カルシウム等の、金属単体又は金属の合金で形成されることができる。好適な電極層4はアルミニウムと少量のリチウムとの合金電極である。この電極層4は、例えば基板1の上に形成された前記発光層3を含む表面に、蒸着技術により、容易に形成することができる。

塗布法及び蒸着法のいずれを採用して発光層を形成するにしても、電極層と発光層との間に、バッファ層を介装するのが好ましい。

前記バッファ層を形成することのできる材料として、例えば、フッ化リチウム等のアルカリ金属化合物、フッ化マグネシウム等のアルカリ土類金属化合物、酸化アルミニウム等の酸化物、4, 4' - ビスカルバゾールビフェニル(Cz-TPD)を挙げることができる。また、例えばITO等の陽極と有機層との間に形成されるバッファ層を形成する材料として、例えばm-MTDATA(4, 4', 4'' - トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)、フタロシアニン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体、無機酸化物例えば酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム、フッ化リチウムを挙げることができる。これらのバッファ層は、その材料を適切に選択することにより、発光素子である有機EL素子の駆動電圧を低下させることができ、発光の量子効率を改善することができ、発光輝度の向上を達成することができる。

次にこの発明に係る発光素子の第2の例を図に示す。図2は多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図2に示すように、この発光素子Bは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3a, 3b、電子輸送層6及び電極層4をこの順に積層してなる。

基板1、透明電極2、及び電極層4については、図1に示された発光素子Aにおけるのと、同様である。

図2に示される発光素子Bにおける発光層は発光層3a及び発光層3bよりなり、発光層3aは発光化合物を蒸着してなる蒸着膜である。発光層3bは、DPVBi層である。このDPVBi層は、ホスト材料的な機能を有する層である。

前記ホール輸送層5に含まれるホール輸送物質としては、トリフェニルアミン系化合物例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)、及び α -NPD等、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物、複素環系化合物、 π 電子系スターバースト正孔輸送物質等を挙げることができる。

前記電子輸送層6に含まれる電子輸送物質としては、前記電子輸送性物質としては、例えば、2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(4-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール誘導体及び2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、並びに2, 5-ビス(5'-tert-ブチル-2'-ベンゾキサゾリル)チオフェン等を挙げができる。また、電子輸送性物質として、例えばキノリノールアルミ錯体(A1q3)、ベンゾキノリノールベリリウム錯体(Bebq2)等の金属錯体系材料を好適に使用することもできる。

図2における発光素子Bでは、電子輸送層6はA1q3を含有する。

各層の厚みは、従来から公知の多層型有機EL素子におけるのと同様である。

図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様に作用し、発光する。したがって、図2に示される発光素子Bは、図1に示される発光素子Aと同様の用途を有する。

図3に、この発明に係る発光素子の第3の例を示す。図3は、多層型有機EL素子である発光素子の断面を示す説明図である。

図3に示される発光素子Cは、基板1の表面に、透明電極2、ホール輸送層5、発光層3、電子輸送層8及び電極層4をこの順に積層してなる。

この図3に示す発光素子Cは前記発光素子Bと同様である。

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

図4に発光素子の他の例を示す。この図4に示す発光素子Dは、基板1、電極2、ホール輸送層5、発光層3及び電極層4をこの順に積層してなる。

前記図1～4に示される発光素子の外に、基板上に形成された透明電極である陽極と電極層である陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明に係る発光化合物含有の電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機低分子発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光化合物及びホスト色素を含有する発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送性物質を含有するホール輸送層と、この発明における発光化合物と電子輸送性物質とを共蒸着してなる電子輸送性発光層とを積層して成る二層型有機発光素子（例えば、陽極と陰極との間に、ホール輸送層と、ゲスト色素としてこの発明に係る発光化合物及びホスト色素

とを含有する電子輸送性発光層とを積層して成る二層型色素ドープ型有機発光素子）、陽極と陰極との間に、ホール輸送層、この発明に係る発光化合物含有の発光層及び電子輸送層を積層して成る三層型有機発光素子を挙げることができる。

この発光素子における電子輸送性発光層は、通常の場合、50～80%のポリビニルカルバゾール(PVK)と、電子輸送性発光剤5～40%と、この発明に係る発光化合物0.01～20%（重量）とで形成されていると、発光が高輝度で起こる。

また、前記発光層中には、増感剤としてルブレンが含有されているのが好ましく、特に、ルブレンとA1q3とが含有されているのが好ましい。

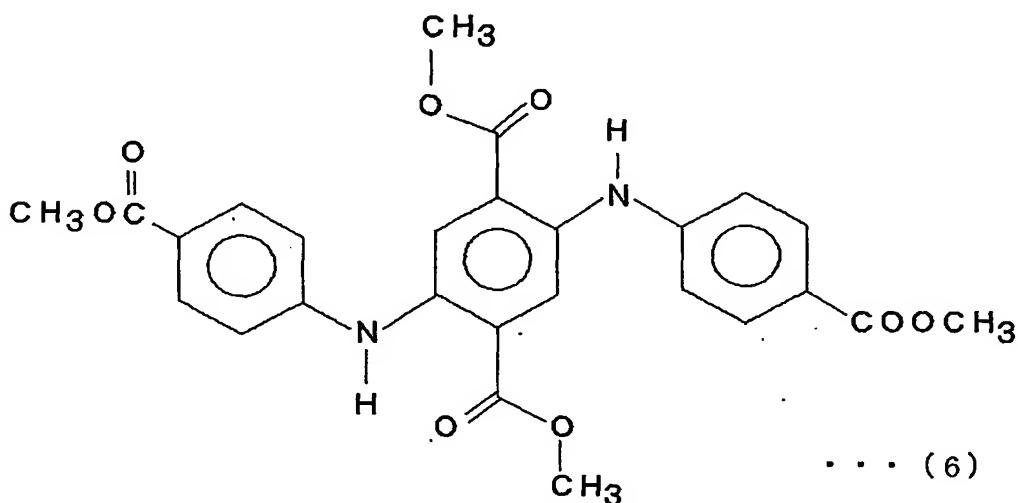
この発明に係る発光化合物を利用した発光素子は、例えば一般に直流駆動型の有機EL素子として使用することができ、また、パルス駆動型の有機EL素子及び交流駆動型の有機EL素子としても使用することができる。

(実施例1)

＜ジメチルN, N' - ビス(4-メトキシカルボニルフェニル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジカルボキシレートの合成＞

三つロフラスコに、4-アミノ安息香酸メチルエステル25.00g、1, 4-シクロヘキサジオン-2, 5-ジカルボン酸メチルエステル17.15g、酢酸200ml及びエチルアルコール200mlを入れて混合し、混合物をオイルバスにて115°Cに加熱することにより4時間反応させた。得られた反応混合物をガラスフィルターで濾過することにより、黄色の固体を濾別した。この黄色の固体を酢酸エチルで2回洗浄し、次いでメタノールで二回洗浄し、その後にこれを真空乾燥して明橙色の結晶10.668gを得た。得られた固体を、トルエンを用いた再結晶を2回行って橙色の固体2.492gを得た。その後更に昇華生成を行った。得られた固体の融点は250°Cであった。得られた固体のIRチャートを図5に、NM

Rチャートを図6に示した。これらのデータから、得られた生成物は式(6)で示される構造を有すると同定された。



<発光素子の製造1>

I TO基板(50×50mm、三容真空工業(株)製)をアセトンで10分間かけて超音波洗浄した後に2-プロパノールで10分間超音波洗浄し、窒素でプローチして乾燥させた。その後に、フォト・サーフェス・プロセッサー(セン特殊光源(株)製、波長254nm)で5分間UVを照射してITO基板の洗浄を行った。

洗浄したITO基板を真空蒸着器にセットし、 1×10^{-6} torr以下の減圧下にN、N'–ジフェニル–N、N–ジ(m–トリル)–ベンジジン(TPD)を40nmの厚みに蒸着し、次いでトリス(8–キノリナート)アルミニウム(Alq3)と濃度が7%になるようにドーピングされた前記式(6)で示される発光化合物とを含む発光層を前記TPD層の表面に30nmの厚みに蒸着し、最後に、アルミ電極を150nmの厚みに成るように蒸着することにより、EL素子を製作した。

このEL素子につき、その最高輝度及び色度を測定した。結果を以下に示す。

補正電流18.5mA、輝度34200Cd/m²、色度X0.4853、色度Y0.5147、発光効率7.395Cd/Aであった。

<発光素子の製造2>

上記実施例と同様にして洗浄したITO基板を真空蒸着器にセットし、1×10⁻⁶ torr以下の減圧下にN、N'-ジフェニル-N、N-ジ(m-トリル)-ベンジジン(TPD)を40nmの厚みに蒸着し、次いでトリス(8-キノリナート)アルミニウム(A1q3)と濃度が2.4%になるようにドーピングされた前記式(6)で示される発光化合物とを含む発光層を前記TPD層の表面に30nmの厚みに蒸着し、最後に、アルミ電極を150nmの厚みに成るように蒸着することにより、EL素子を作成した。

このEL素子につき、前記発光素子の製造例1と同様にしてその最高輝度及び色度を測定した。結果を以下に示す。

補正電流31.74mA、輝度23610Cd/m²、色度X0.3982、色度Y0.6018、電流密度793.5、発光効率2.975Cd/Aであった。

<蛍光スペクトルの測定>

ベンゼンに式(6)で示される発光化合物を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図7に示した。

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365nm
蛍光開始波長	400nm

蛍光終了波長 700 nm
 スキャンスピード 1200 nm/分
 励起側スリット 5.0 nm
 蛍光側スリット 5.0 nm
 ホトマル電圧 700 V

図7から判るように、この実施例で得られた発光化合物は、500~650 nmに蛍光発光が見られる。

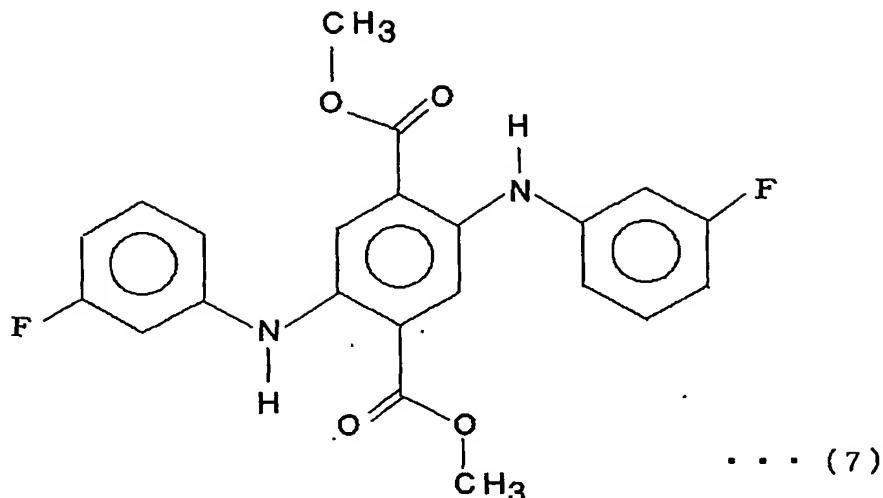
<寿命試験>

この実施例で得られた発光化合物(式(6))をベンゼンに1重量%の濃度に溶解した溶液を調製し、この溶液にUV照射装置(スペクトロニック社製、Model EN F-280C/J)にて紫外線を照射したところ、1週間を経過しても変色をしなかった。

(実施例2)

<ジメチルN, N' -ビス(3-フルオロフェニル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジカルボキシレートの合成>

ジメチル1, 4-シクロヘキサジオナー2, 5-ジカルボキシレート16.96 g (74.3ミリモル)と4-アミノ安息香酸メチルエステル25.00 g (22.3ミリモル)とを三口フラスコに取り、酢酸200ml、エタノール200mlの混合溶媒を加え、オイルバス115°Cで約26時間加熱還流した。生成した明橙色固体をガラスろ過器を用いて取り出し、酢酸エチル、およびメタノールで各々3回洗浄した後、真空下で乾燥させ、明橙色の固体6.11 gを得た。得られた固体をベンゼンを用いてカラム精製を行った。得られた固体につきそのIRチャートを図8に、そのNMRチャートを図9に示した。これらの結果から、得られた固体は、下記式(7)で示される構造を有するものと同定した。融点は150°Cであった。



<蛍光スペクトルの測定>

ベンゼンに式(7)で示される発光化合物を10mg/Lの濃度になるように溶解して試料液を調製した。この試料液を、島津製作所製のF-4500型分光蛍光光度計に装填して、以下の条件にて蛍光スペクトルを測定した。得られた蛍光スペクトルを図10に示した。

測定条件

測定モード	波長スキャン
励起波長	365 nm
蛍光開始波長	380 nm
蛍光終了波長	720 nm
スキャンスピード	1200 nm/分
励起側スリット	5.0 nm
蛍光側スリット	5.0 nm
ホトマル電圧	700 V

図10から判るように、この実施例で得られた発光化合物は、350~600nmに蛍光発光が見られる。

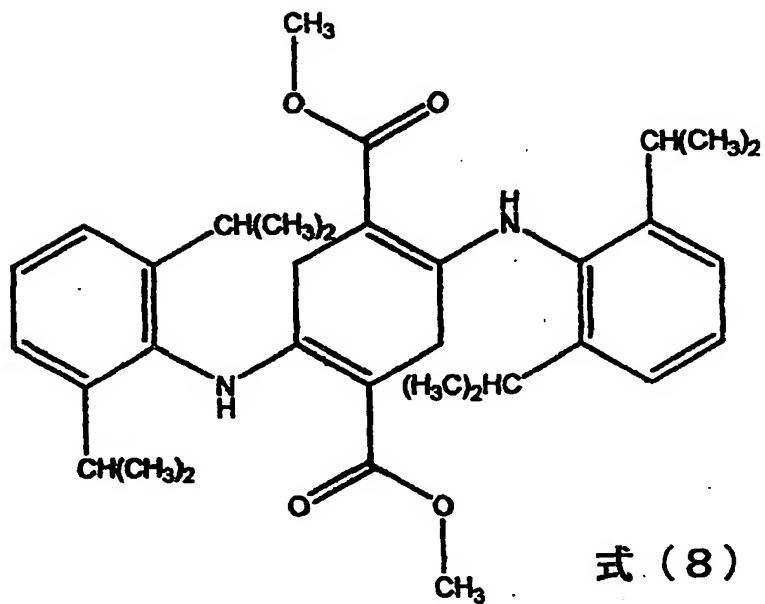
<寿命試験>

この実施例で得られた発光化合物（式（7））をベンゼンに1重量%の濃度に溶解した溶液を調製し、この溶液にUV照射装置（スペクトロニック社製、Model EN F-280C/J）にて紫外線を照射したところ、1週間を経過しても変色をしなかった。

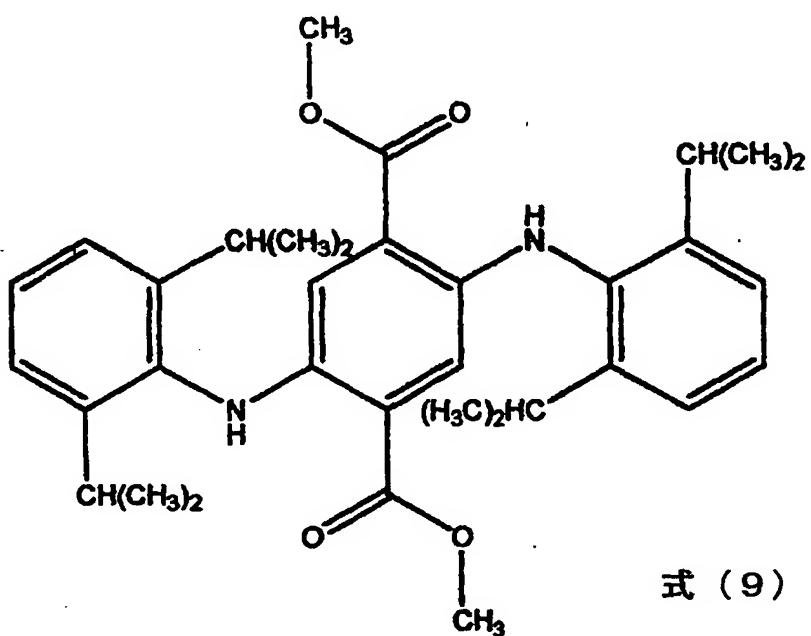
(実施例3)

2, 6-ジイソプロピルアニリン（分子量177）25.0gとジメチル4-シクロヘキサジオン-2, 5-ジメチルカルボキシレート（分子量228）14.6gとを、塩化カルシウム管付き冷却管をつけた1000mlの三口フラスコに投入し、さらに酢酸150mlとエタノール150mlとを加え、オイルバス上で攪拌しながら115°Cで24時間加熱した。その時間が経過してから放冷し、反応生成物をヌッチャで濾別し、酢酸エチル及びメタノールでそれぞれ2回洗浄した。得られた橙色結晶をデシケータ中で真空乾燥し、その後にトルエンで再結晶して15.2gの結晶を得た。この結晶のNMRチャートを図11に示した。

このNMRチャートから、得られた結晶は式（8）の構造を有すると同定した。



前記結晶 8. 8 g、塩化カルシウム管付き冷却管を備えた 1 0 0 0 m l の三口フラスコに投入し、オルトジクロルベンゼン 5 0 0 m l を加え、さらに濃硫酸 2 5 滴を加え、オイルバス上で攪拌しながら 1 6 0 ℃で 2 時間加熱した。熱時ガラスフィルターで濾過して濾液をエバポレータで蒸発乾固し、次いでメタノールで 2 回洗浄した。得られた赤橙色結晶をデシケータ中で真空乾燥し、0. 7 g を昇華精製して 6 g の精製結晶を得た。そのNMRチャートを図12に示した。このNMRチャートから、得られた結晶は式(9)の構造を有すると同定した。

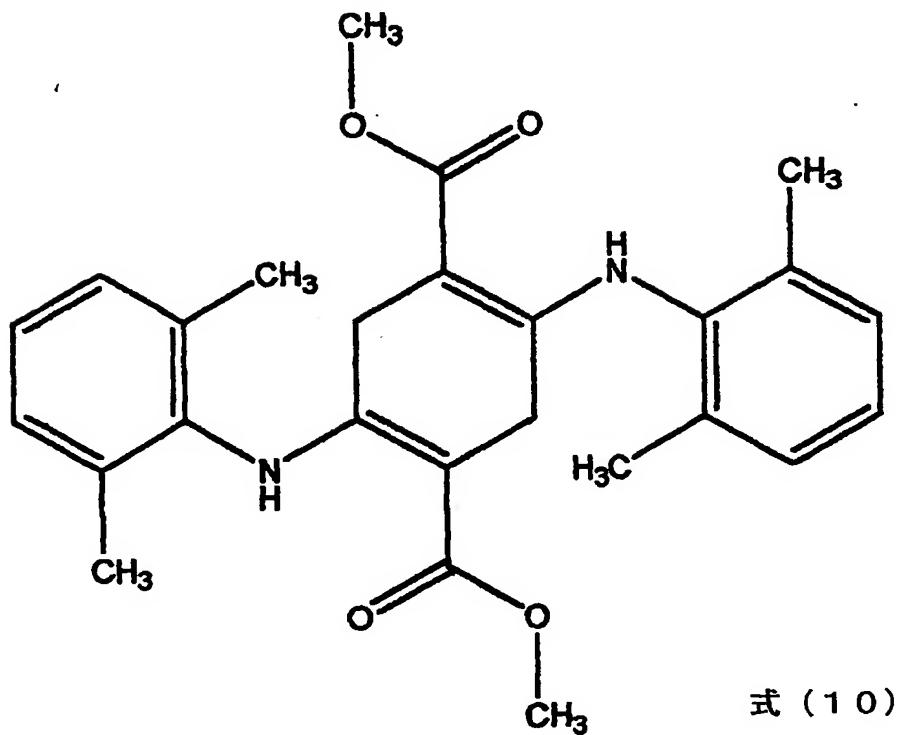


(実施例4)

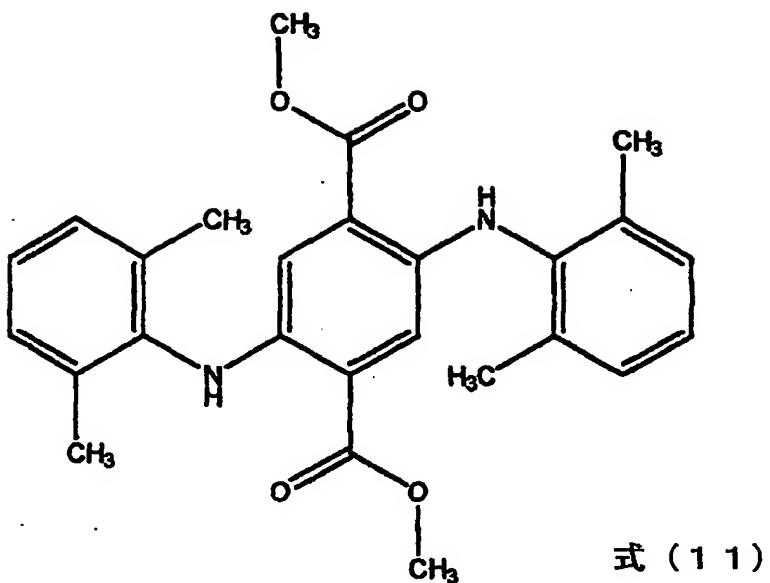
2, 6-ジイソプロピルアニリン(分子量177) 25.0 g とジメチル 1, 4-シクロヘキサジオン-2, 5-ジメチルカルボキシレート(分子量228) 1 4.6 gとの代わりに、2, 6-ジメチルアニリン(分子量121) 25.0 g とヘキサジオン(分子量228) 21.0 gとを使用した外は、前記実施例3と同様に実施して 27.7 g の橙色結晶を得た。この結晶のNMRチャートを図13に示

した。

このNMRチャートから、得られた結晶は式（10）の構造を有すると同定した



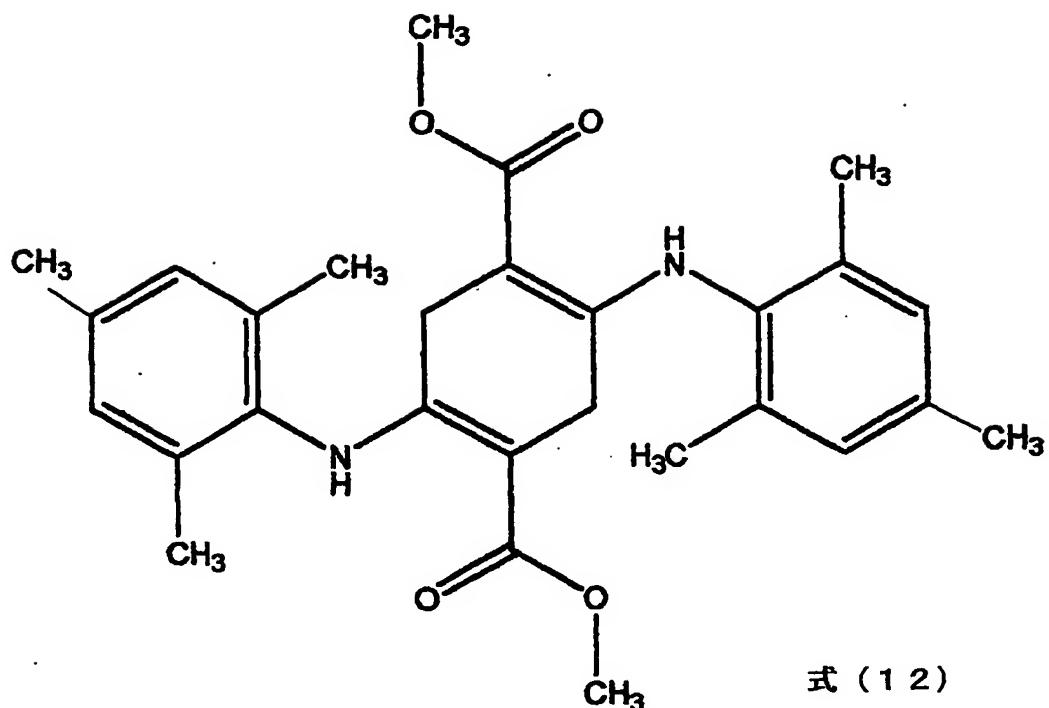
前記結晶 15.5 g、塩化カルシウム管付き冷却管を備えた 1000 ml の三口フラスコに投入し、オルトジクロルベンゼン 700 ml を加え、さらに濃硫酸 40 滴を加え、オイルバス上で攪拌しながら 160°C で 2 時間加熱した。熱時ガラスフィルターで濾過して濾液をエバポレータで蒸発乾固し、次いでメタノールで 2 回洗浄した。得られた赤橙色結晶をデシケータ中で真空乾燥し、0.8 g を昇華精製して 0.6 g の精製結晶を得た。その NMR チャートを図 14 に示した。この NMR チャートから、得られた結晶は式（11）の構造を有すると同定した。



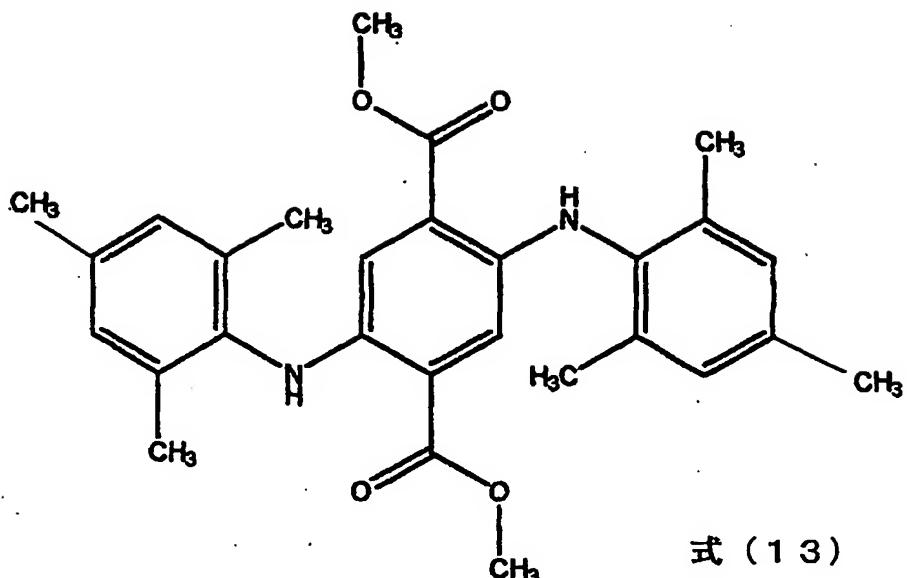
(実施例 5)

メシチルアミン 24.0 g とジメチル 1, 4-シクロヘキサー 2, 5-ジカルボキシレート 18.41 g とを塩化カルシウム管付き冷却管をつけた 1000 ml の三口フラスコに投入し、さらに酢酸 100 ml とエタノール 100 ml とを加え、オイルバス上で攪拌しながら 115 °C で 7 時間加熱した。その時間が経過してから放冷し、反応生成物をヌッチャで濾別し、酢酸エチル及びメタノールでそれぞれ 2 回洗浄した。得られた黄橙色結晶をデシケータ中で真空乾燥し、その後にベンゼンで再結晶して 16.669 g の結晶を得た。この結晶の NMR チャートを図 15 に示した。

この NMR チャートから、得られた結晶は式 (12) の構造を有すると同定した



前記結晶8. 81g、塩化カルシウム管付き冷却管を備えた1000mlの三口フラスコに投入し、オルトジクロルベンゼン200mlを加え、さらに濃硫酸数滴を加え、オイルバス上で攪拌しながら160℃で10時間加熱した。熱時ガラスフィルターで濾過して濾液をエバポレータで蒸発乾固し、次いでメタノールで2回洗浄した。得られた赤橙色結晶をデシケータ中で真空乾燥し、昇華精製して6.768gの精製結晶を得た。そのNMRチャートを図16に示した。このNMRチャートから、得られた結晶は式(13)の構造を有すると同定した。



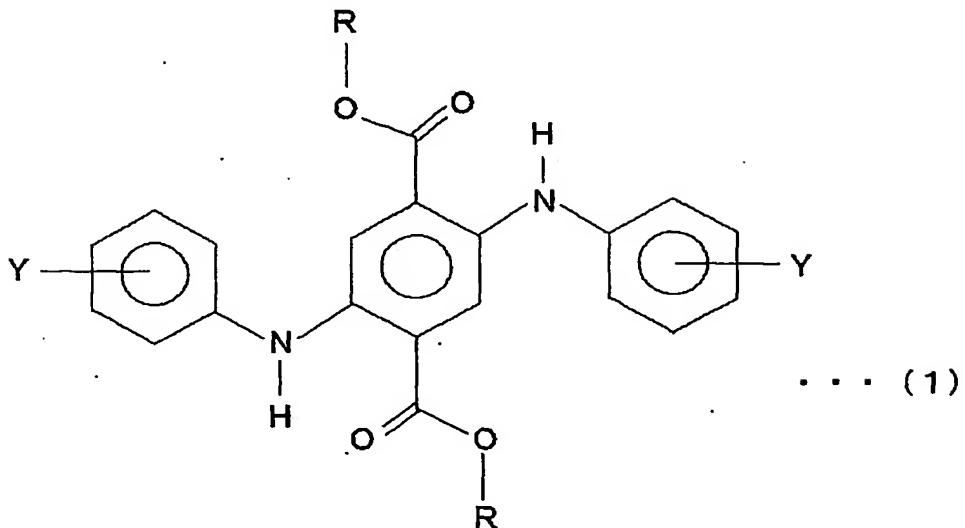
式 (13)

産業上の利用分野

この発明によると、高輝度、耐久性の大きい優れた性能を有する発光化合物、その簡単な製造方法、並びに高輝度、耐久性の大きい優れた性能を有する発光素子を提供することができる。

請求の範囲

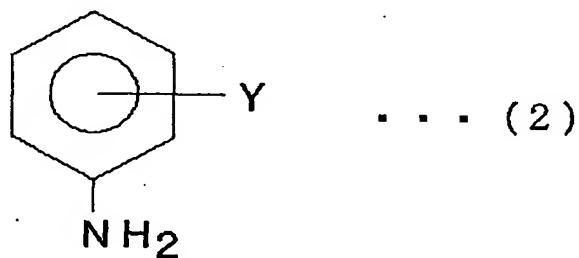
1. 式(1)で示される発光化合物。



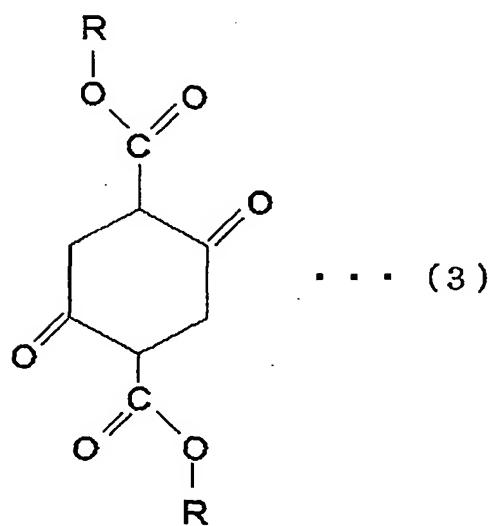
(但し、式(1)において、Rはアルキル基であり、2個のRは同一であっても相違していてもよい。Yは $-COOR^1$ （但し、 R^1 はアルキル基を示す）、 $-COR^2$ （但し R^2 はアルキル基又はアリール基を示す）、炭素数が1～5のアルキル基、又はハロゲン原子を示し、ベンゼン環に結合するYの数は1～3であり、ベンゼン環におけるYの結合位置は窒素原子の結合位置に対してメタ位及び／又はパラ位であり、一方のベンゼン環に結合するYと他方のベンゼン環に結合するYとは同一であっても相違していてもよい。）

2. 前記式(1)において、Rが炭素数1～5のアルキル基を示し、2個のRは同一であっても相違していてもよい。Yは $-COOR^1$ （但し、 R^1 は炭素数1～5のアルキル基を示す。）、炭素数が1～5のアルキル基、又はハロゲン原子を示し、ベンゼン環に結合するYの数は1～3であり、ベンゼン環におけるYの結合位置は窒素原子の結合位置に対してメタ位及び／又はパラ位であり、一方のベンゼン環に結合するYと他方のベンゼン環に結合するYとは同一であっても相違していてもよいと規定される前記請求項1に記載の発光化合物。

3. 式(2)で示されるアニリン化合物と式(3)で示される1,4-シクロヘキジオン-2,5-ジーアルキルカルボキシレートとを反応させることを特徴とする前記請求項1に記載の発光化合物の製造方法。



(但し、式(2)において、Yは前記と同様の意味を示す。)

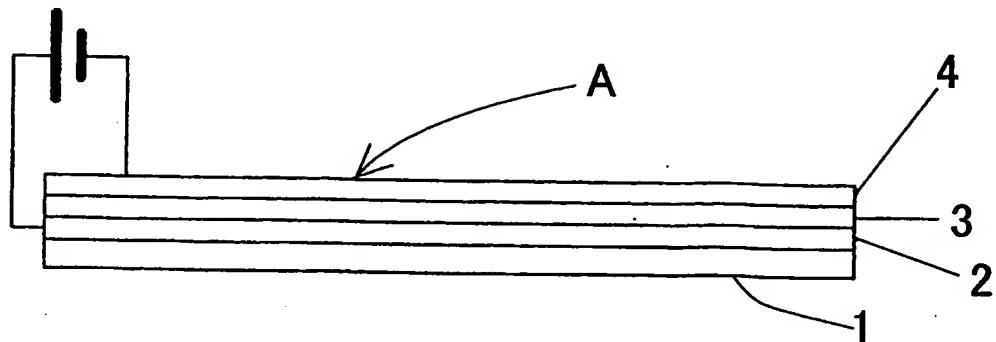


(但し、式(3)において、Rは前記と同様の意味を示す。)

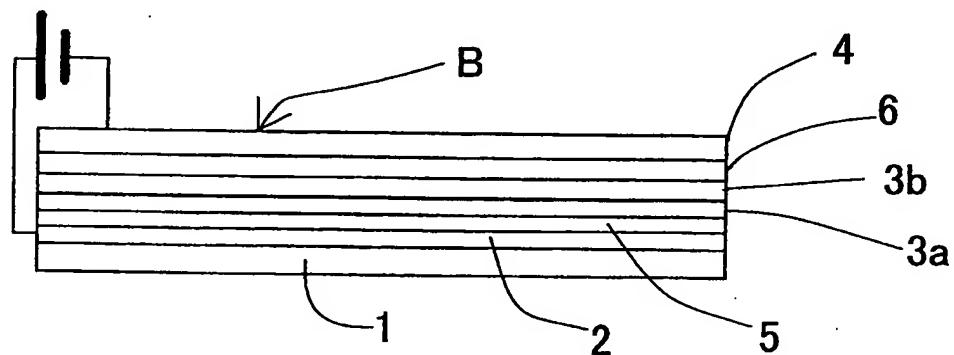
4. 一対の電極間に、前記式（1）で示される発光化合物を含有する発光層を設けてなることを特徴とする発光素子。

図面

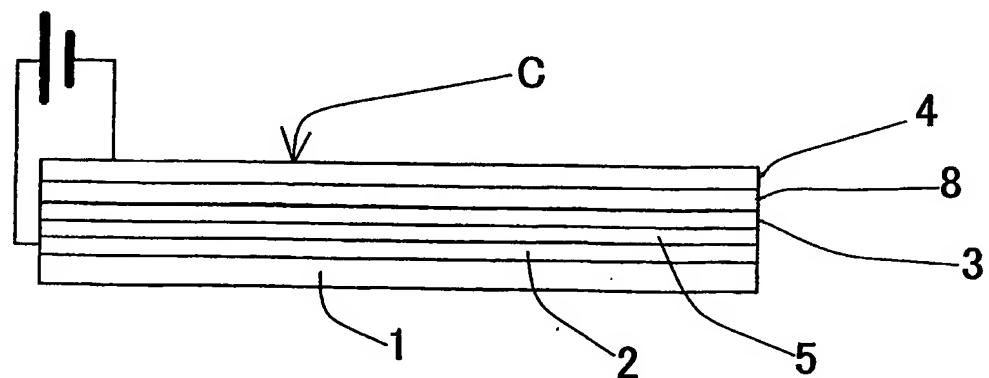
【図1】



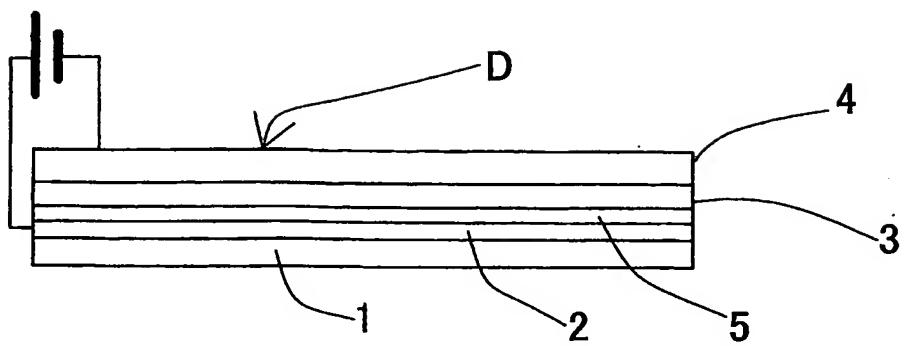
【図2】



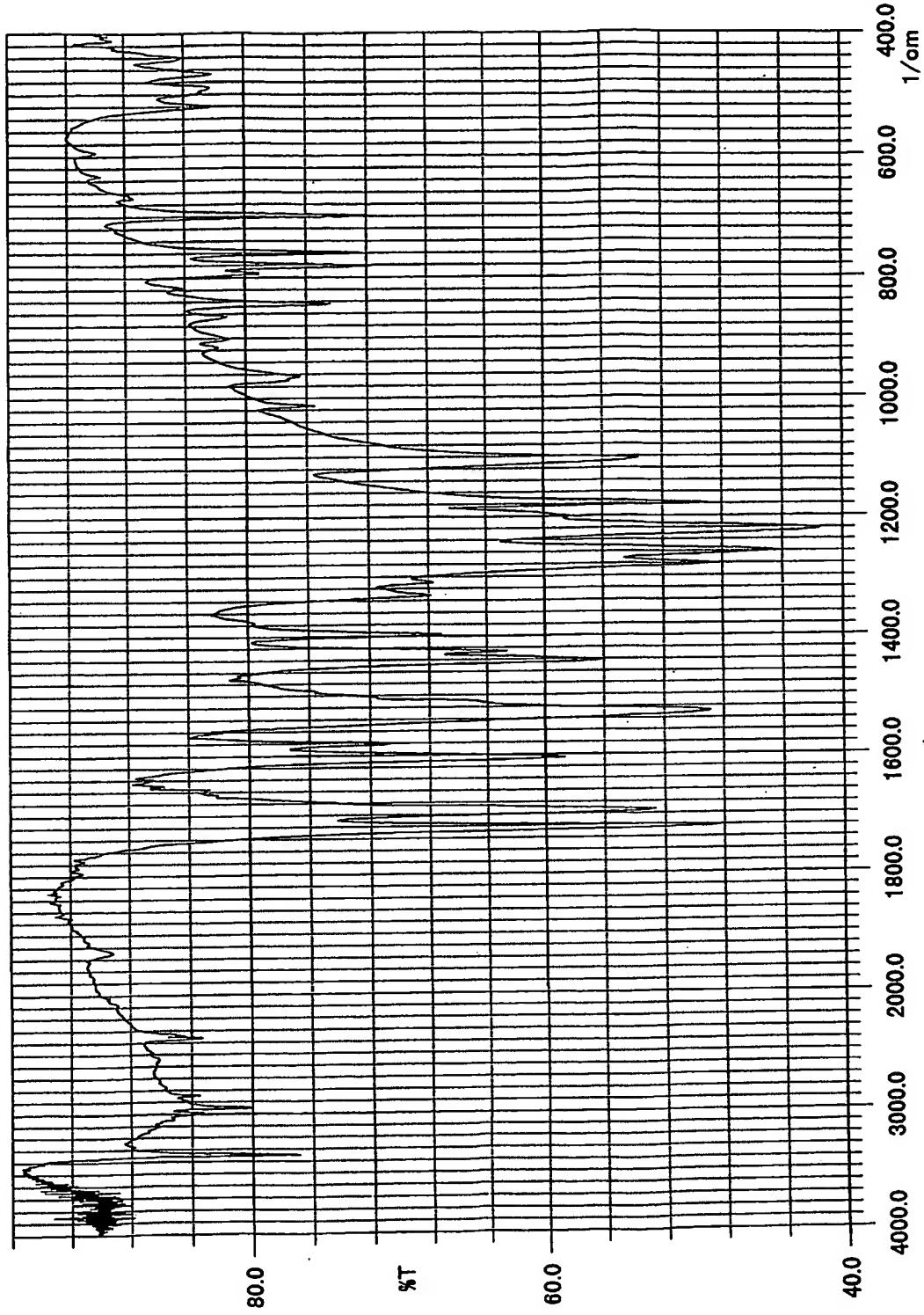
【図3】



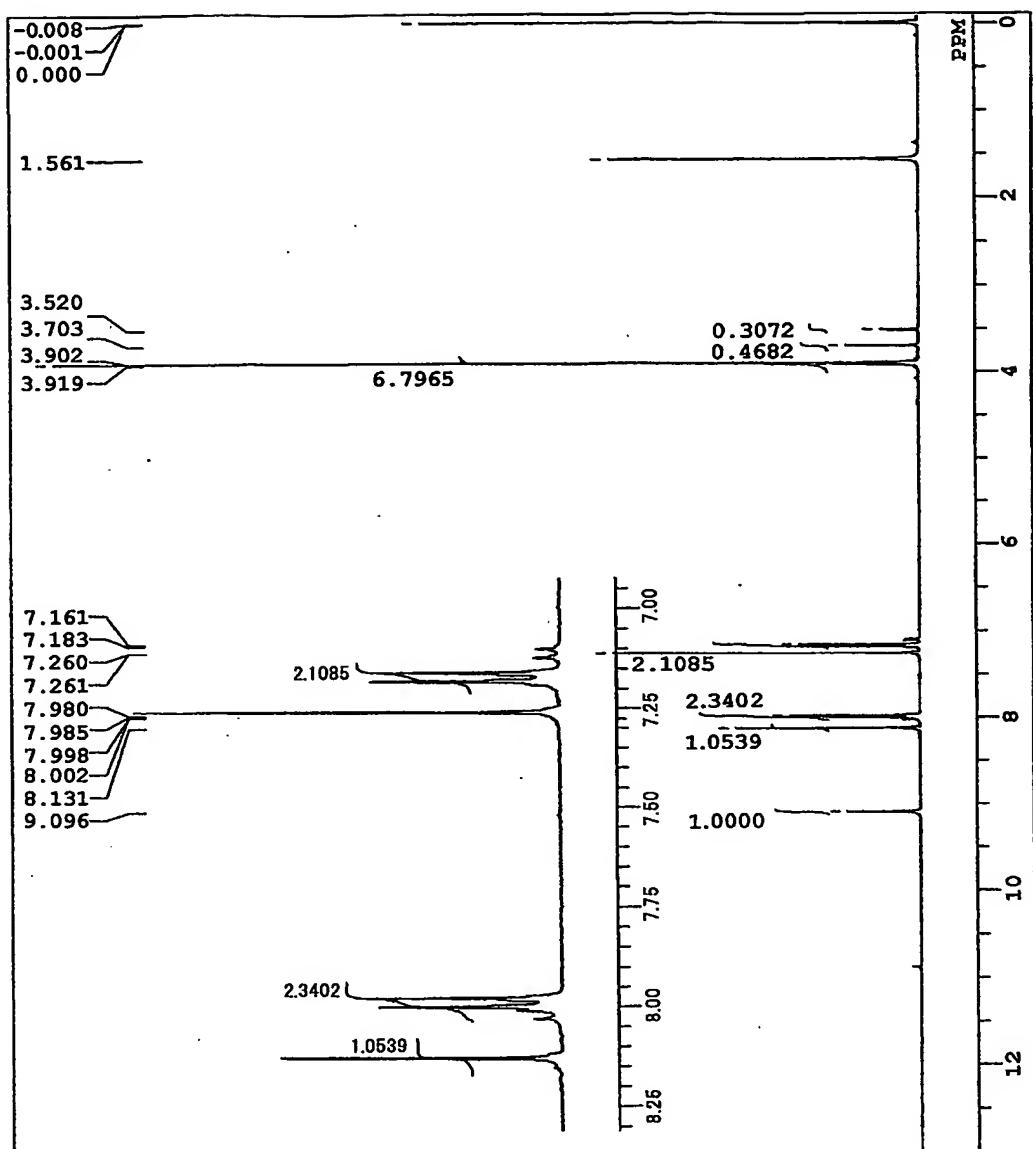
【図4】



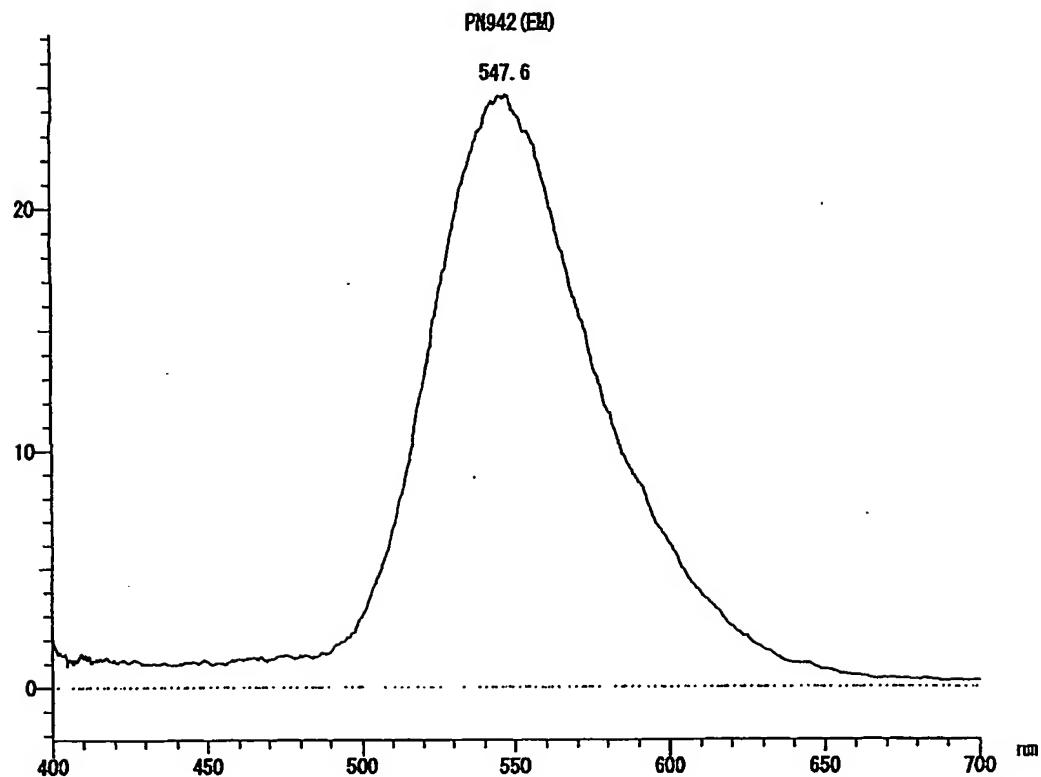
【図5】

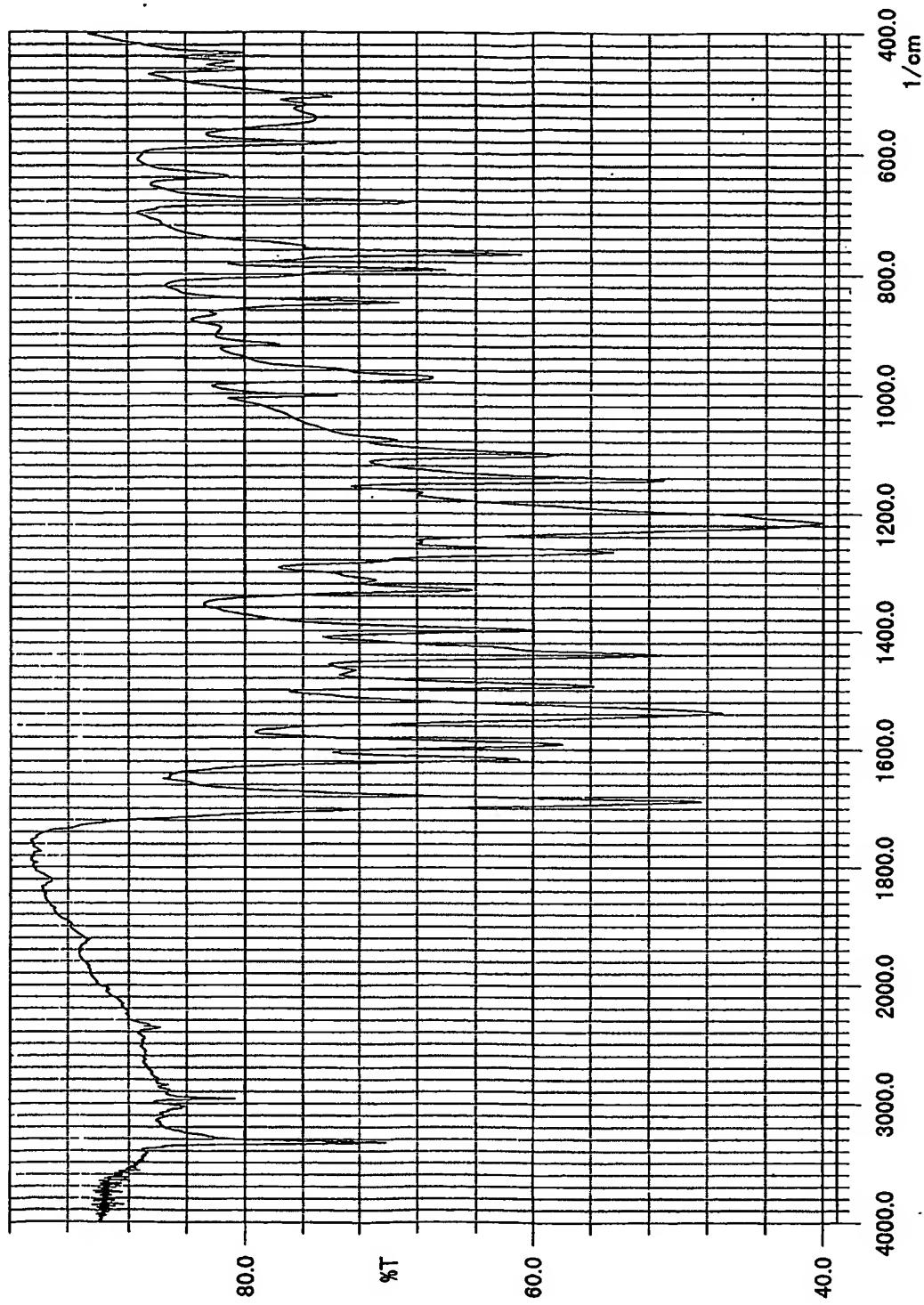


【図6】

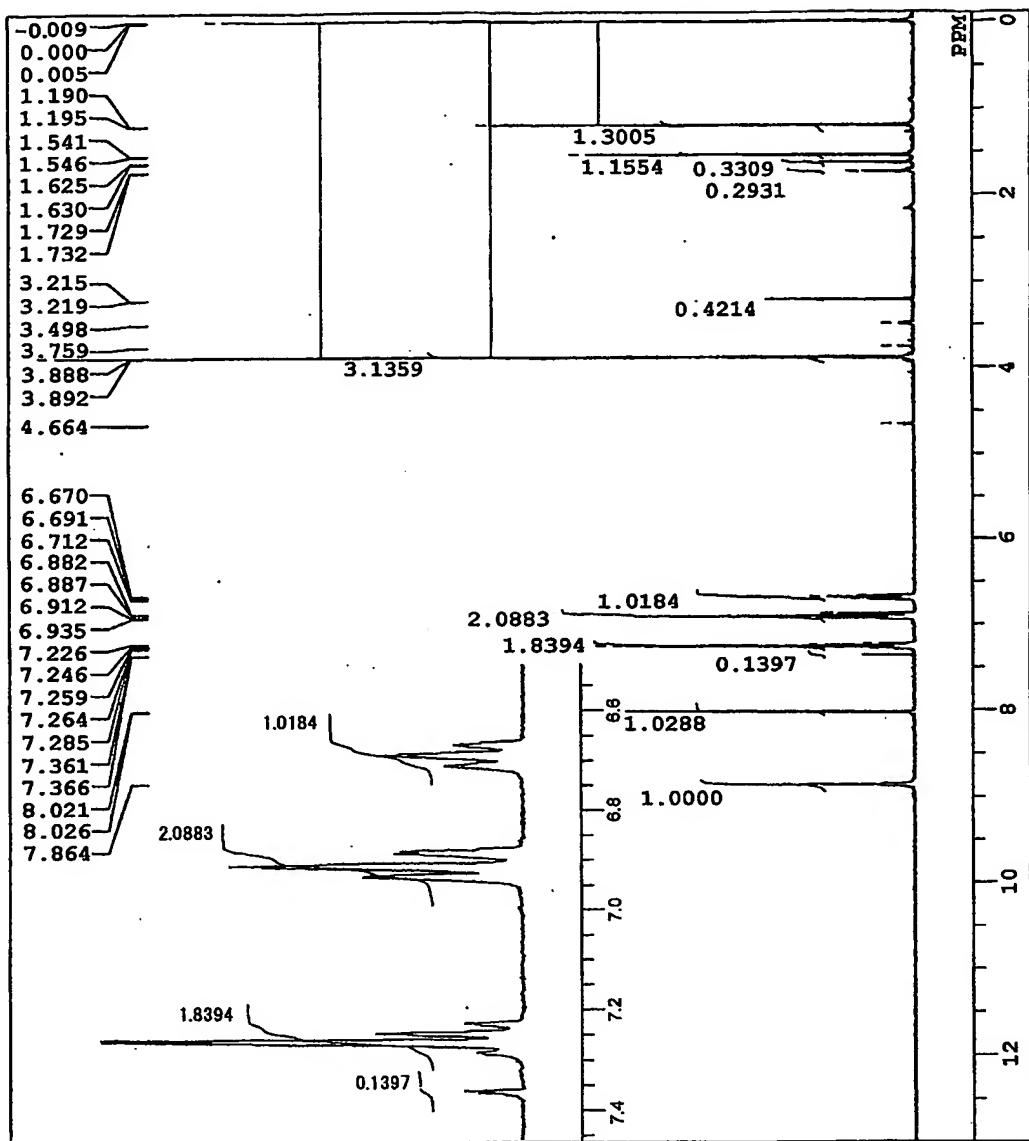


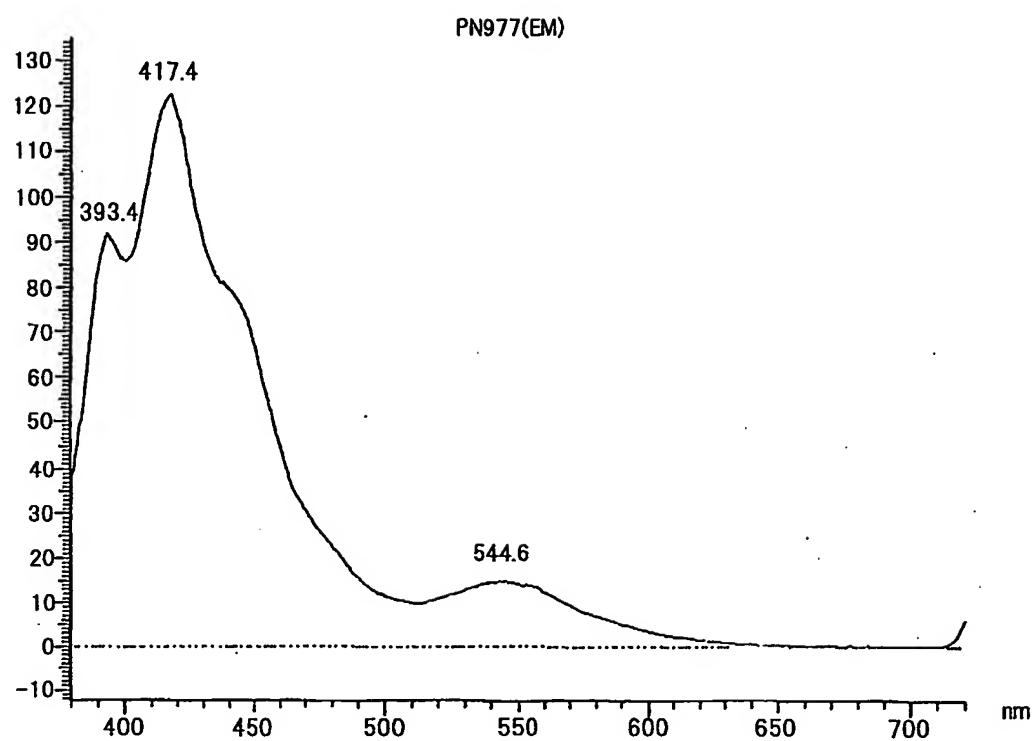
【図7】



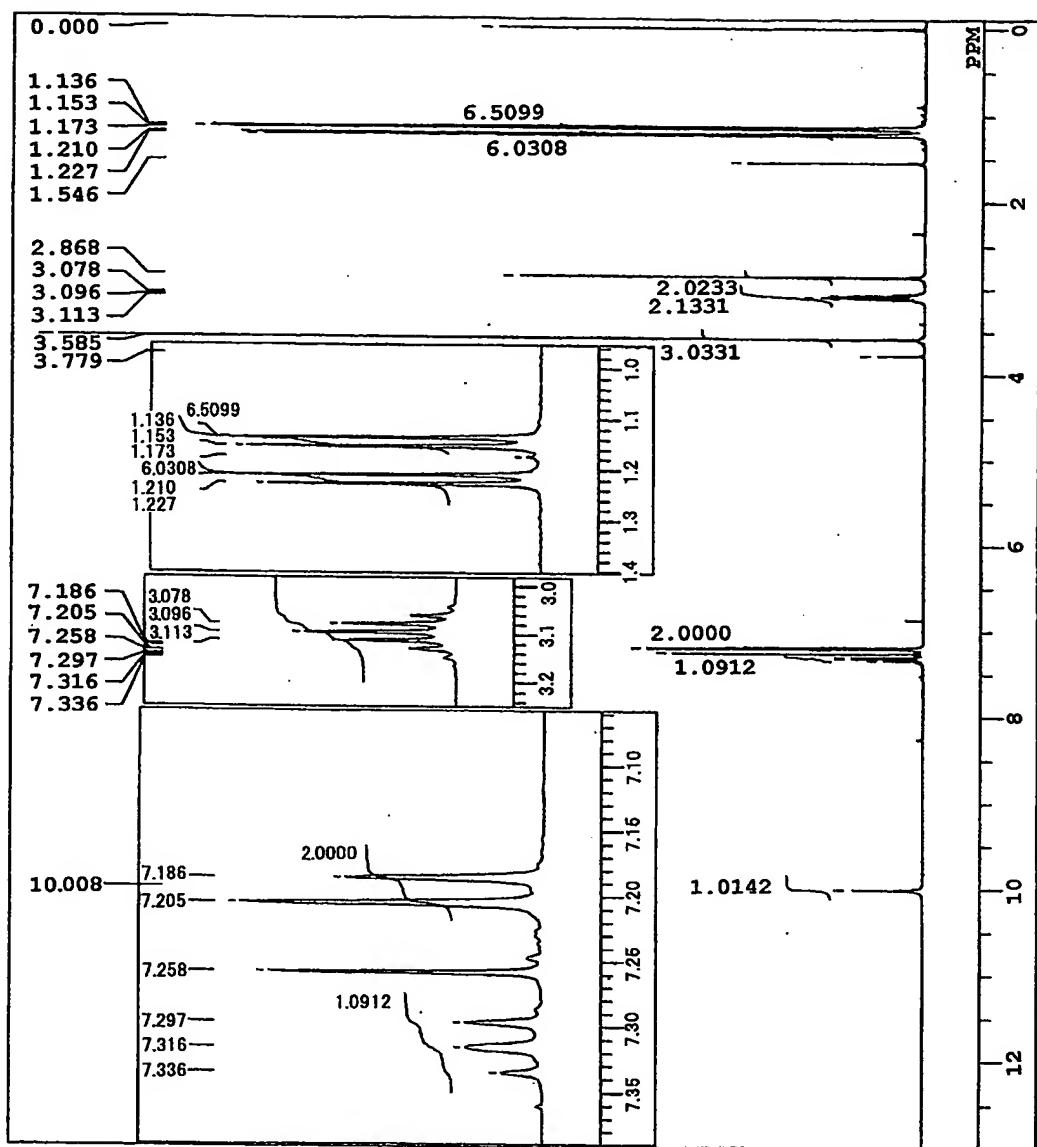


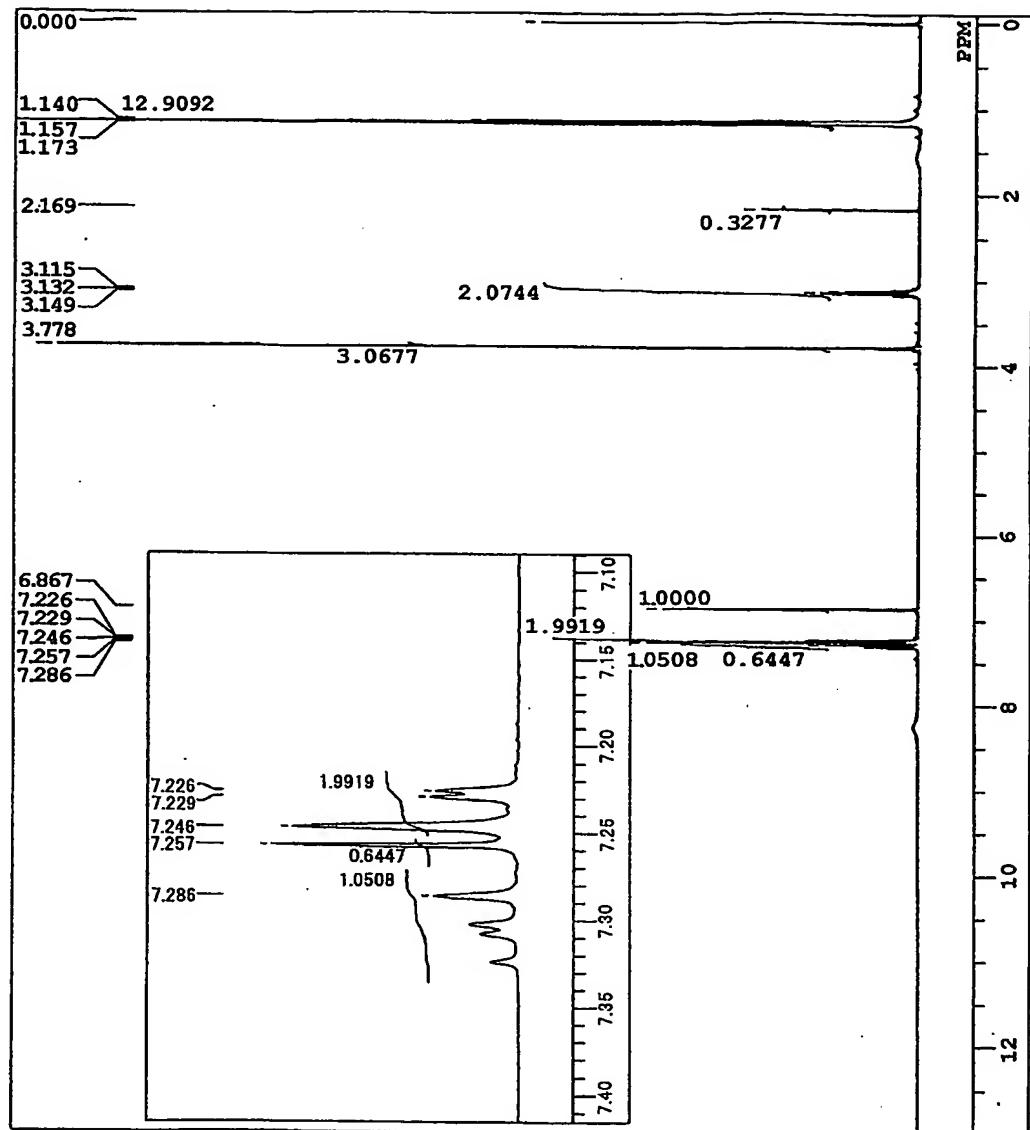
[図9]

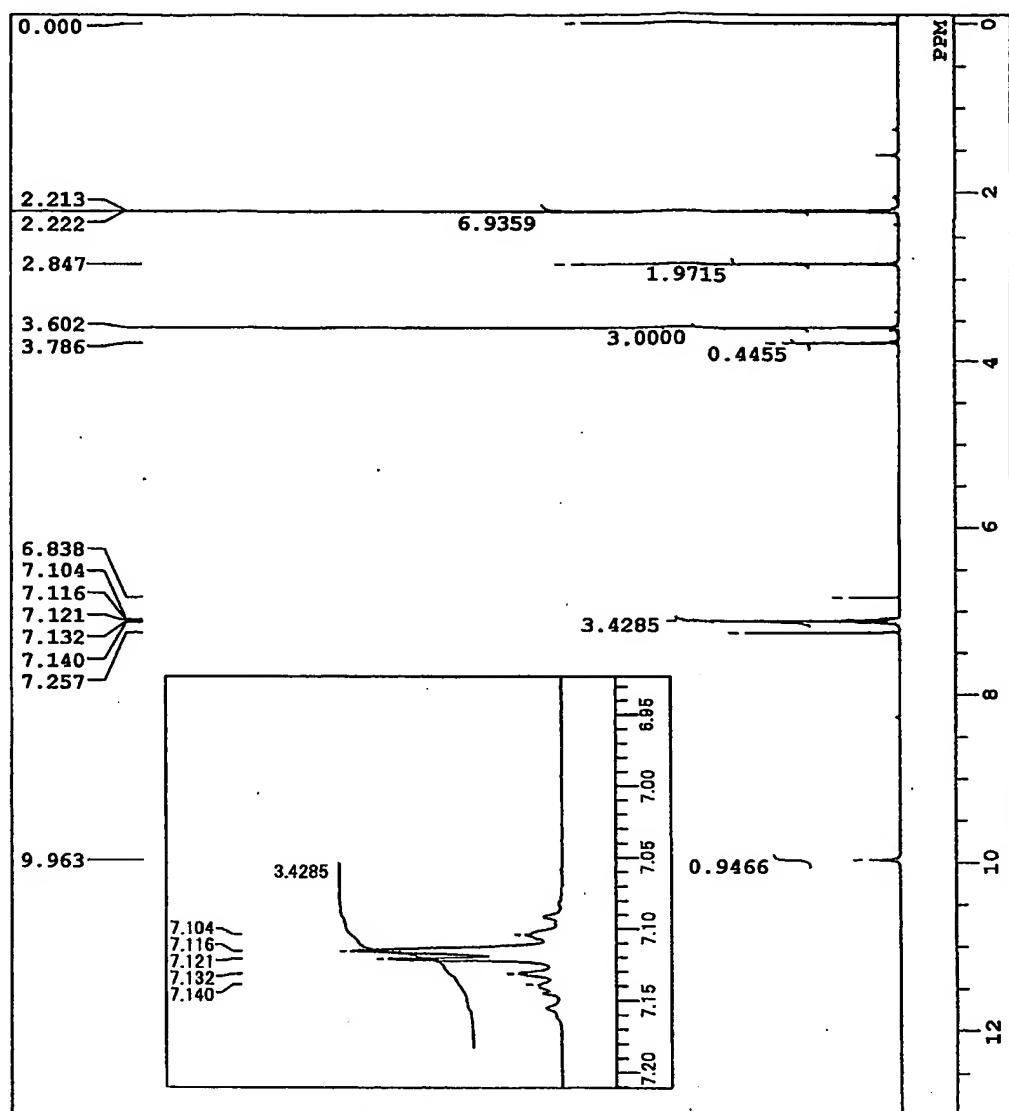


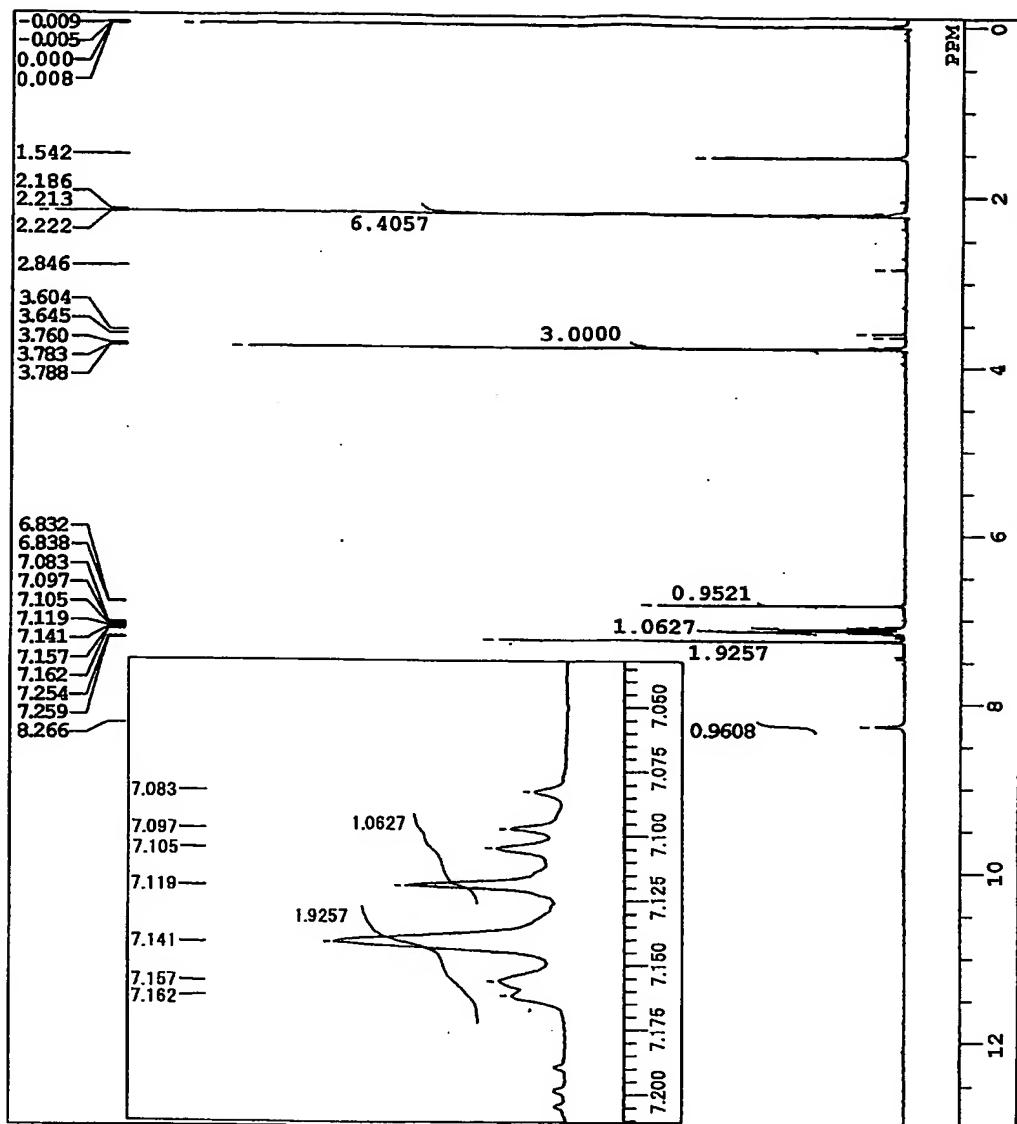


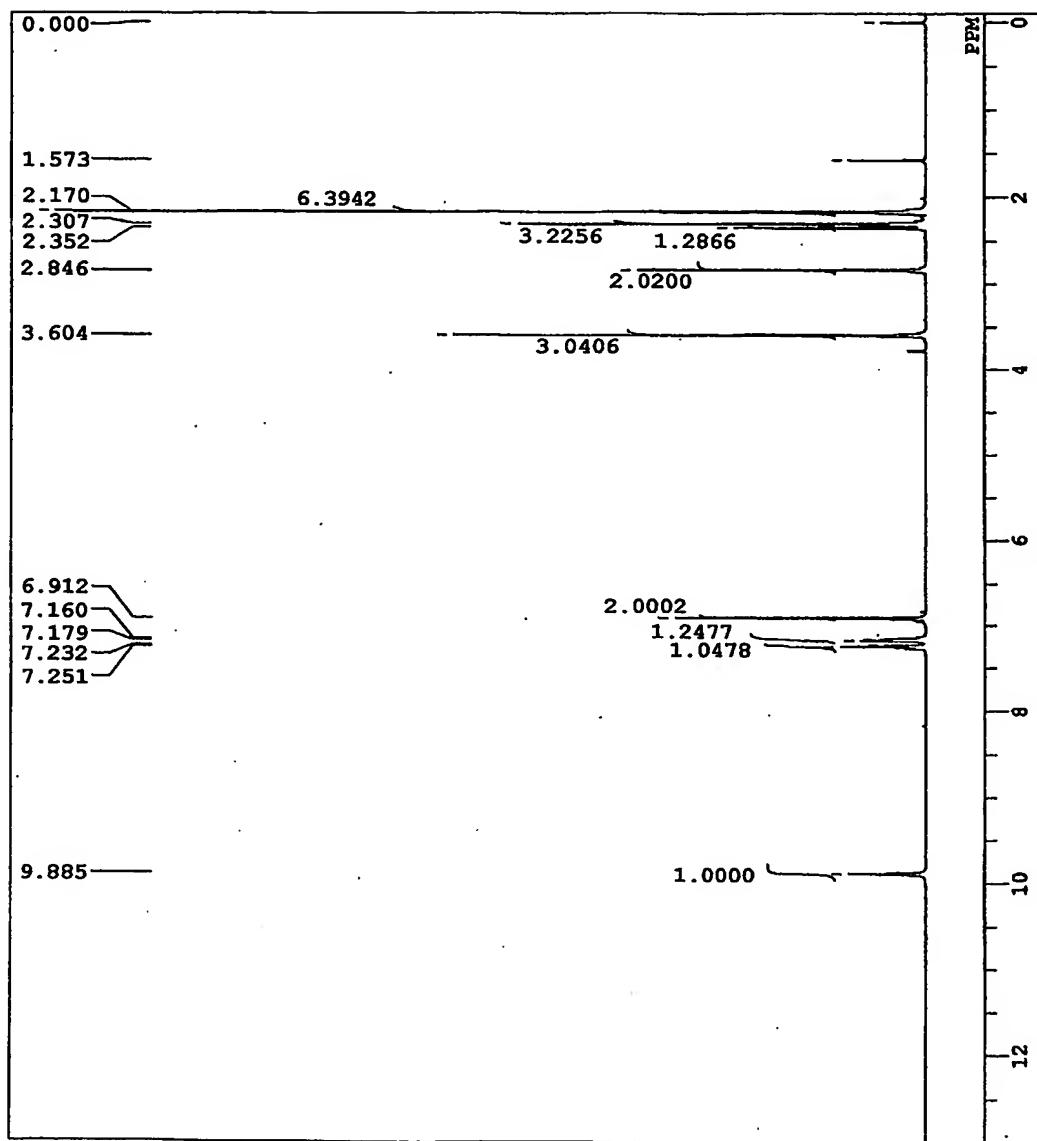
【図11】

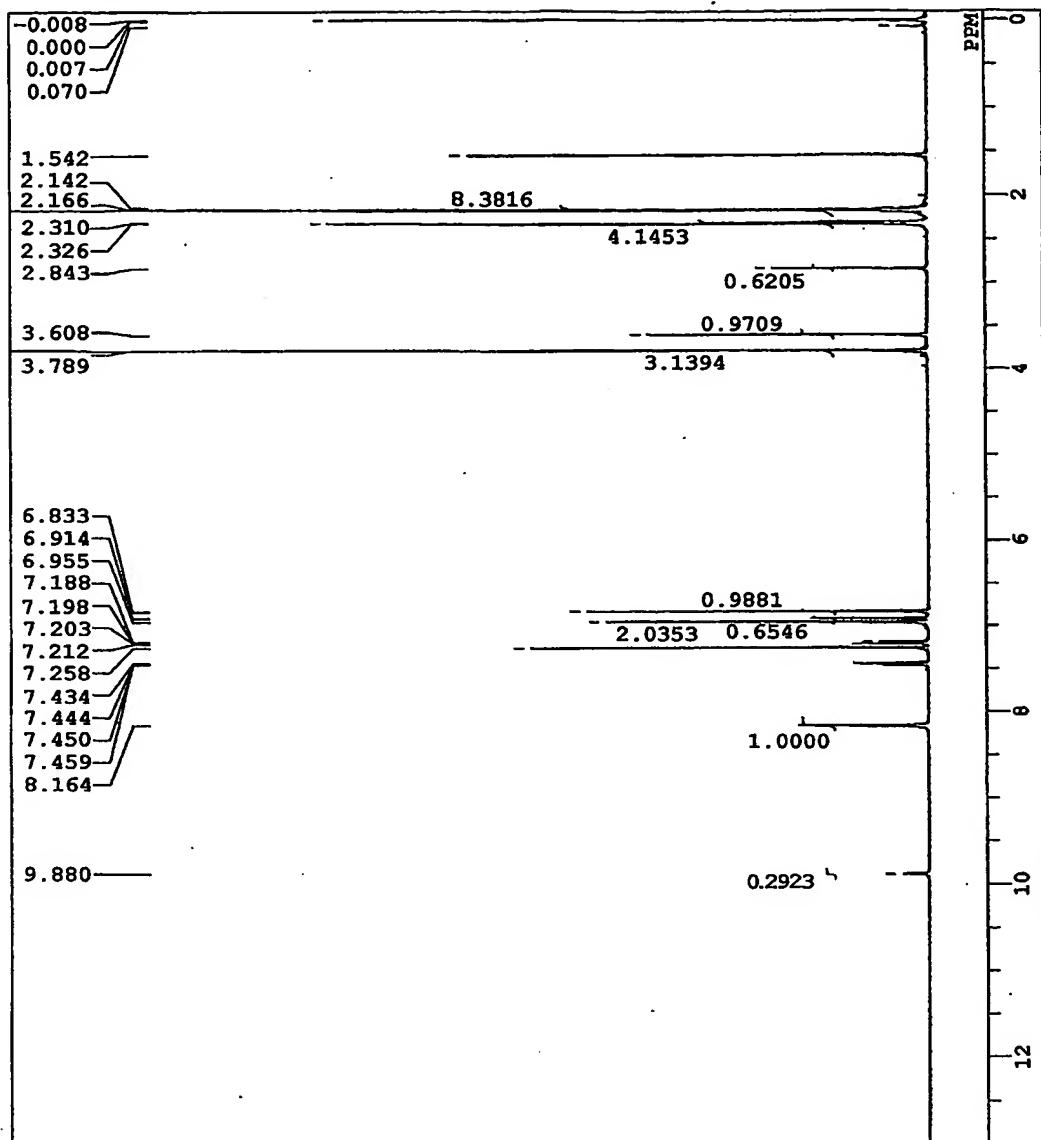












INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl' C07C229/62, 227/10, C09K11/06, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl' C07C229/62, 227/10, C09K11/06, H05B33/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03/19697 A2 (SYTEC GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER INFORMATIONSAUFGZEICHNUNG MBH.), 06 March, 2003 (06.03.03), Substanz 1.8, 1.11, 1.12, 2.12; Beispiel 1,2; Patentansprüche (Family: none)	1-4
E, X	WO 03/76390 A1 (Taiho Industries Co., Ltd.), 18 September, 2003 (18.09.03), Claims; examples (Family: none)	1-4
X A	GB 1499480 A (HOECHST AG.), 01 February, 1978 (01.02.78), Claims; examples 2, 3 & JP 52-39645 A & US 4124768 A	1, 2 3, 4

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X"	earlier document but published on or after the international filing date of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&"	document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search 16 December, 2003 (16.12.03)	Date of mailing of the international search report 20 January, 2004 (20.01.04)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11691

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	GB 911476 A (CIBA Ltd.), 28 November, 1962 (28.11.62), Example Nos. 2, 11; Claims (Family: none)	1,2 3,4
X A	GB 868361 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD.), 17 March, 1961 (17.03.61), Examples 4, 6, 19; Claims (Family: none)	1,2 3,4
X A	US 3671451 A (American Cyanamid Co.), 20 June, 1972 (20.06.72), Examples 2, 3; Claims & BE 730349 A & NL 6904222 A	1,2 3,4
X A	US 3264298 A (American Cyanamid Co.), 02 August, 1966 (02.08.66), Claims; example 2 (Family: none)	1-3 4
X A	US 5208365 A (Hoechst AG.), 04 March, 1993 (04.03.93), Claims & JP 5-170716 A & EP 518351 A2	1,2 3,4
X A	US 5367096 A (Hoechst AG.), 22 November, 1994 (22.11.94), Claims & JP 5-213841 A & EP 529498 A2	1,2 3,4
X A	US 5347038 A (Hoechst AG.), 13 September, 1994 (13.09.94), Claims & JP 5-507285 A & EP 558511 A1	1,2 3,4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C229/62, 227/10, C09K11/06, H05B33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. C1' C07C229/62, 227/10, C09K11/06, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	WO 03/19697 A2(SYTEC GESELLSCHAFT FÜR CHEMIE UND TECHNOLOGIE DER INFORMATIONSAUFEICHNUNG MBH)2003.03.06, Substanz 1.8, 1.11, 1.12, 2.12, Beispiel 1.2, Patentansprüche (ファミリーなし)	1-4
E X	WO 03/76390 A1(タイホー工業株式会社) 2003.09.18, 請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 03

国際調査報告の発送日

20. 1. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山田 泰之

印

4H 3036

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C(続き) 関連すると認められる文献	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*		
X	GB 1499480 A(HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT)1978.02.01,	1, 2
A	Claims, EXAMPLE 2,3 & JP 52-39645 A & US 4124768 A	3, 4
X	GB 911476 A(CIBA Limited)1962.11.28,	1, 2
A	Example No.2,11, Claims (ファミリーなし)	3, 4
X	GB 868361 A(IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED)1961.03.17,	1, 2
A	EXAMPLE 4,6,19, Claims (ファミリーなし)	3, 4
X	US 3671451 A(American Cyanamid Company)1972.06.20,	1, 2
A	EXAMPLE 2,3, Claims & BE 730349 A & NL 6904222 A	3, 4
X	US 3264298 A(American Cyanamid Company)1966.08.02,	1-3
A	Claims, Example 2 (ファミリーなし)	4
X	US 5208365 A(Hoechst Aktiengesellschaft)1993.03.04,	1, 2
A	Claims & JP 5-170716 A & EP 518351 A2	3, 4
X	US 5367096 A(Hoechst Aktiengesellschaft)1994.11.22,	1, 2
A	Claims & JP 5-213841 A & EP 529498 A2	3, 4
X	US 5347038 A(Hoechst Aktiengesellschaft)1994.09.13,	1, 2
A	Claims & JP 5-507285 A & EP 558511 A1	3, 4